Kondensationen mit N-Phenylformimidoäthylester

von

Gerhard Stolpa

aus Teplitz-Schönau

1963

Kondensationen mit N-Phenylformimido-äthylester

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich - Alexander - Universität
Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

G e r h a r d S t o l p a
aus Teplitz-Schönau

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1963
Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Volz
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Fießelmann
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. H. Fießelmann,
danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die zahlreichen wertvollen Ratschläge und Hinweise bei ihrer Durchführung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536505_0122

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Zusammenfassung	1
Theoretischer Teil	3
Esterkondensationen mit N-Phenylformimidoäthylester	3
Umsetzung von Acetonitril mit N-Phenylformimidoäthylester	4
Umsetzung von Acetophenon mit N-Phenylformimidoäthylester	7
Umsetzung von Phenylaceton mit N-Phenylformimidoäthylester	8
Kondensation von Benzylcyanid mit N-Phenylformimidoäthylester	9
Umsetzung von Cyclohexanon mit N-Phenylformimidoäthylester	10
Umsetzung von Cyclopentanon mit N-Phenylformimidoäthylester	11
Umsetzung von N-Phenylformimidoäthylester mit Essigester und Aceton	14
Kondensationen von N-Phenylformimidoäthylester mit β-Dicarbonylverbindungen	16
Umsetzung von Dihydroresorcin mit N-Phenylformimidoäthylester	18
Umsetzung von Cyanessigsäureäthylester mit N-Phenylformimidoäthylester	19

Umsetzung von Acetylaceton mit N-Phenylformimidoäthylester 20

Umsetzung von Acetessigsäureäthylester mit N-Phenylformimidoäthylester 21

Umsetzung von Malonsäurediäthylester mit N-Phenylformimidoäthylester 22

Reaktionsmechanismus der Imidoesterkondensation 23

Reaktionsmechanismus der Kondensation von N-Phenylformimidoäthylester mit β -Dicarbonylverbindungen 28

Reaktionen der Phenyliminomethyl-verbindungen 31

Umsetzung von Cyanmalondialdehyd-dianil mit Phenylhydrazin 31

Verseifung des Cyanmalondialdehyd-dianils 32

Hydrochlorid des Cyanmalondialdehyd-dianils 33

Farbstoff aus Cyanmalondialdehyd-dianil und 3-Hydroxythionaphthen 35

Farbstoff aus Chinaldinjodäthylat und Cyanmalondialdehyddianil 36

Farbstoff aus 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon (5) und Cyanmalon-dialdehyd-dianil 37

Umsetzung von Cyanmalondialdehyd-dianil mit Cyanacetamid 37

Umsetzung von Cyanmalondialdehyd-dianil mit Derivaten des Harnstoffs 39

Umsetzungen mit α-Phenyliminomethylacetylaceton 39

Umsetzung von α -Phenyliminomethyl-acetylaceton mit Guanidin 4o

Umsetzung von α-Phenyliminomethyl-acetylaceton mit Hydrazinhydrat 41

Umsetzung von α-Phenyliminomethyl-acetylaceton mit Phenylhydrazin 42

Umsetzung von 2-Phenyliminomethyl-5-cyclopentyliden-cyclopentanon mit Phenylhydrazin 44

Ringschlußversuche mit Nitrilen 45

Umsetzung von 1,2-Dimercapto-1,2-dicyan-äthenverbindungen mit Schwefelwasserstoff 46

Umsetzung von Propargylcyanessigsäuremethylester mit Schwefelwasserstoff 46

Umsetzung von 2-Chlorcyclohexanon mit Thioglycolsäuremethylester 47

Cyanhydrin aus 2-Carbomethoxymethylmercapto-cyclohexanon 48

Umsetzungen mit 4,4'-Diamino-5,5'-dicarbomethoxy-(thiopheno-2',3' : 3,2-thiophen) 49

1,2-Dicarbomethoxymethylmercapto-1,2-dicyanäthen 49

Diazotierung von 4,4'-Diamino-5,5'-dicarbomethoxy-(thiopheno-2';3' : 3,2-thiophen) 50

Verseifung des 4,4'-Diamino-5,5'-dicarbomethoxy-(thiopheno-2',3' : 3,2-thiophen) 51

Experimenteller Teil 53

N-Phenylformimidoäthylester 53

Dianil des Cyanmalondialdehyds (I) 53

ω-Phenyliminopropiophenon (II) 56

α-Styryl-malondialdehyd-dianil (III) 57

β-Phenylimino-α-phenyl-propionsäurenitril (IV) 58

DNP des α-Phenyl-α-cyano-acetaldehyds (V) 59

2-Phenyliminomethyl-cyclohexanon (1) (VI) 59

2-Phenyliminomethyl-5-cyclopentyliden-cyclopentanon (VII) 60

Phenyliminomethyl-dihydroresorcin (VIII) 61

β-Phenylimino-α-cyano-propionsäureäthylester (IX) 61

α-Phenyliminomethyl-acetylaceton (X) 62

Phenyliminomethyl-acetessigsäure-äthylester (XI) 63

Phenyliminomethyl-malonsäurediäthylester (XII) 63

1-Phenyl-4-cyano-pyrazol (XIII) 64

Cyanmalondialdehyd-monoanil (XIV) 64

Cyanmalondialdehyddianilhydrochlorid (XV) 65

β-(3-Hydroxy-thionaphthenyl-2-)α-cyano-acroleinanil (XVI) 65

1,5-Di-chinolinjodäthylat-3-cyano-pentadien-1,4 (XVII) 66

1,3-Di-(3-methyl-1-phenyl-pyrazolon (5)-yliden-4)-2-cyano-propan (XVIII) 66

2-Hydroxy-3,5-dicyano-4-anilino-dihydro-pyridin (XIX) 67

2-Hydroxy-3,5-dicarboxy-4-anilino-dihydropyridin (XX) 67

2-Hydroxy-3,5-diamido-4-anilino-dihydropyridin (XXI) 68

2-Amino-4-methyl-5-acetyl-pyrimidin (XXII) 69

2,4-Bis(2,4-dinitro-phenylhydrazon)-3-phenyliminomethylpentan (XXIII) 69

Triazin des Phenyliminomethylacetylaceton (XXIV) 70

Pyrazol aus α-Phenyliminomethyl-acetylaceton (XXV) 70

2-Phenyl-4-cyclopentyliden-cyclopenta-[c]-pyrazol (XXVI) 71

Propargyl-cyanessigsäuremethylester (XXVII) 71

α-Carbomethoxymethylmercapto-cyclohexanon (XXVIII) 72

1,2-Di-carbomethoxymethylmercapto-1,2-dicyan-äthen (XXIX) 73

Diazotierung von 4,4'-Diamino-5,5'-dicarbomethoxy-(thiopheno-2',3' : 3,2-thiophen) (XXX) 74

4,4'-Diamino-5,5'-dicarboxy-(thiopheno-2',3' : 3,2-thiophen) (XXXI) 75

Diazotierung von 4,4'-Diamino-5,5'-dicarboxy-(thiopheno-2',3' : 3,2-thiophen) (XXXII) 75

4,4'-Diamino-(thiopheno-2',3' : 3,2-thiophen) (XXXIII) 76

4,4'-Diacetamino-(thiopheno-2',3' : 3,2-thiophen) (XXXIV) 76

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Im Hauptteil dieser Arbeit werden Kondensationen von N-Phenylformimidoäthylester mit aktivierten Methylengruppen beschrieben.

Dabei wurde gefunden, daß die Kondensation mit Methylenkomponenten, die von einer mesomeriefähigen Gruppe aktiviert werden, nur, analog der Claisenschen Esterkondensation, durch die Wirkung von Alkalialkoholat erreicht werden kann. Der Verlauf dieser Reaktion gleicht dem der Esterkondensation, Alkohol wird abgespalten und es bilden sich die Anile der bei entsprechenden Claisen-Kondensationen erhaltenen Hydroxymethylenverbindungen.

Bei Verwendung von aktivierten Methylkomponenten können zwei Moleküle des Imidoesters an das C-Atom der Methylgruppe angelagert werden, wobei substituierte Dianile des Malondialdehyds entstehen.

Mit den Methylengruppen von β-Dicarbonylverbindungen kondensiert sich der Imidoester bereits beim Erhitzen ohne die Wirkung eines alkalischen Kondensationsmittels, dabei werden in glatter Reaktion die Phenyliminomethylverbindungen der Ausgangsstoffe gebildet.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die Umsetzungen mit den bei der Imidoesterkondensation erhaltenen Phenyliminoverbindungen beschrieben, die u.a. zu Heterocyclen und Farbstoffen führten.

Außerdem wird über Versuche, aliphatische, schwefelhaltige Nitrile zu Aminothiophenen ringzuschließen, und über Umsetzungen mit 4,4'-Diamino-5,5'-dicarbomethoxy-(thiopheno-2',3' : 3,2-thiophen) berichtet.

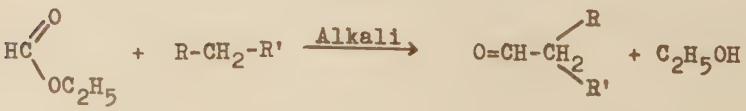
Esterkondensationen mit N-Phenylformimido-äthylester.

Die Esterkondensation, nach dem Altmeister der Forschung auf diesem Gebiet auch Claisen-Kondensation genannt, ist in dem Jahrhundert seit ihrer Entdeckung durch Geuther außerordentlich intensiv bearbeitet worden. Durch vielfältige Variationen der Methylen- und Esterkomponente hat diese Reaktion einen weiten Anwendungsbereich in der organischen Chemie erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurde bei der Esterkondensation erstmals ein Imidoester eingesetzt.

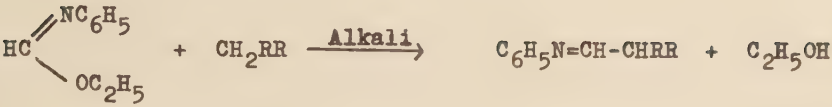
Die Imidoester, auch Iminoester, Iminoäther oder Imidate genannt, sind Verbindungen in denen der Carbonylsauerstoff der Esterfunktion durch eine Iminogruppe ersetzt ist. Sie wurden im Jahre 1878 von dem deutschen Chemiker A. Pinner [1] entdeckt und haben erst wieder in neuerer Zeit steigende Bedeutung erlangt. 1960 ist eine Monographie [2] über diese Verbindungsgruppe erschienen, in der die zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiet zusammenfassend beschrieben werden. Wir wählten für unsere Versuche N-Phenylformimidoäthylester, in der angelsächsischen Literatur auch Äthylisoformanilid genannt,da er bequem aus Orthoameisensäuretriäthylester und Anilin darzustellen ist [3,4] und durch die Substitution des Stickstoffs mit der elektronenaffinen Phenylgruppe die für die Esterkondensation erforderliche Polarisation der Iminodoppelbindung begünstigt wird.

Bei der Kondensation dieses Imidoesters mit aktiven Methylenkomponenten erfolgt der gleiche Stoffumsatz wie bei einer Claisen-Kondensation, unter der Wirkung von Alkali kondensiert die Esterkomponente mit der Methylenkomponente, wobei Alkohol abgespalten wird.

Esterkondensation:

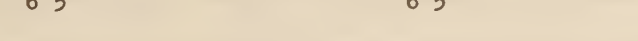


Imidoesterkondensation:



Auch in ihrem äußeren Ablauf gleicht die Imidoesterkondensation bis in Einzelheiten der normalen Esterkondensation. Bei der von uns bevorzugten Arbeitsweise läßt man die beiden Komponenten in Gegenwart eines Alkalimetalls, die besten Ergebnisse erhielten wir mit Kalium, reagieren. Zum Start der Reaktion ist, wie bei der Claisen-Kondensation, eine Spur Alkohol im Reaktionsgemisch erforderlich. Die Reaktion geht langsam an, verläuft dann aber mit immer größerer Geschwindigkeit unter Wasserstoffentwicklung und Erwärmung.

Die bei dieser Reaktion gebildeten Phenyliminomethylverbindungen stehen im tautomeren Gleichgewicht mit der Anilinomethylenform.



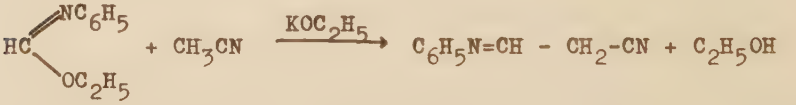
Man erhält sie auch durch Einwirkung von Anilin auf die bei Claisen-Kondensationen mit Ameisensäureester entstehenden Hydroxymethylenverbindungen.

Nicht alle von uns untersuchten Kondensationen verlaufen aber nach dem oben formulierten allgemeinen Reaktionsschema. Wie auch von der Claisen-Kondensation bekannt ist, können in dem alkalischen Reaktionsgemisch neben der Esterkondensation noch andere Reaktionen ablaufen. Bei der Verwendung von Alkalimetallen als Kondensationsmittel kann deren Reduktionswirkung so zur Geltung kommen, daß Carbonylgruppen über Ketyle als Zwischenstufen in Carbinole umgewandelt werden. Außerdem können die eingesetzten Methylenkomponenten Selbstkondensationen eingehen. Diese Konkurrenzreaktionen haben wir auch bei den Imidoesterkondensationen festgestellt. Daneben nimmt die Imidoesterkondensation in manchen Fällen noch

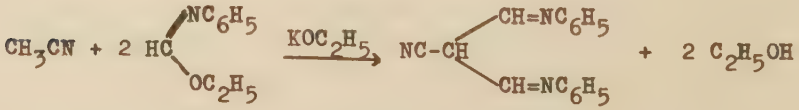
einen Verlauf, wie er bei der Claisen-Kondensation nicht bekannt ist. Bei der Verwendung einer Methylkomponente bleibt die Reaktion nicht bei der Phenyliminomethylverbindung stehen, sondern es wird ein weiteres Molekül Imidoester an das gleiche Kohlenstoffatom angelagert, so daß ein Derivat des Malondialdehyd-dianils entsteht.

Umsetzung von Acetonitril mit N-Phenyl-formimidoäthylester. (I)

Beim ersten Ansatz arbeiteten wir nach einer Vorschrift von W. Borsche und R. Manteuffel [5], die unter Wirkung einer ätherischen Lösung von Kaliumäthylat Acetonitril und Ameisensäureester zu Kalium-cyanacetaldehyd kondensierten. Dieses Kaliumsalz setzten sie mit Anilin zu Cyanacetaldehydanil um, dessen Bildung wir auch bei der Imidoesterkondensation erwarteten nach der Gleichung



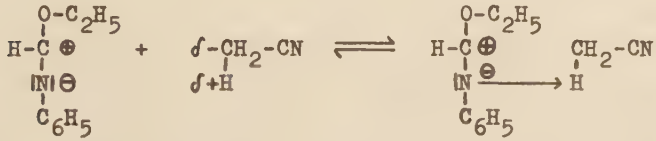
Bei der Kondensation fielen in niedriger Ausbeute gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 132° an, die nicht identisch waren mit dem von Borsche erhaltenen Anil. Die Analyse ergab, daß es sich nicht um eine weitere isomere Form des Cyanacetaldehydanils handelt, von dem bereits vier Modifikationen beschrieben sind, sondern daß eine doppelte Umsetzung des Acetonitrils mit dem Imidoester stattgefunden hatte, die zu dem Dianil des Cyanmalondialdehyds führte.



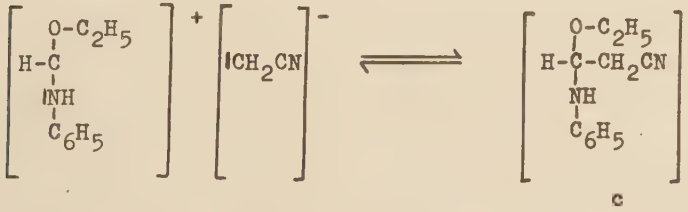
Nach einer Reihe von Versuchen konnten die optimalen Bedingungen für diese Kondensation ermittelt werden, so daß wir

diese Verbindung schließlich mit der für Esterkondensationen guten Ausbeute von 79 % gewinnen konnten. Der Reaktionsablauf des im experimentellen Teil beschriebenen Verfahrens mit Kalium als Kondensationsmittel gleicht dem einer normalen Esterkondensation. Es dürfte also auch bei dieser Kondensation der gleiche Reaktionsmechanismus vorliegen, allerdings mit der in dem Kapitel über dem Reaktionsmechanismus erläuterten Abweichung.

Die große Protonenaffinität des Stickstoffs in der ionischen Grenzformel des Imidoesters ermöglicht eine Wasserstoffbrücke zwischen dem anionisch aufgerichteten Stickstoff der Iminogruppe und einem abspaltbaren Wasserstoffatom des Acetonitrils:

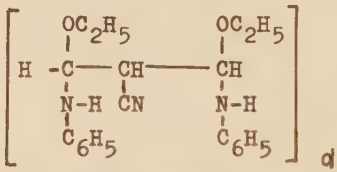


Unter Zwischenbildung eines Carbenium-carbeniats tritt dann C-C-Bindung ein zur Form C



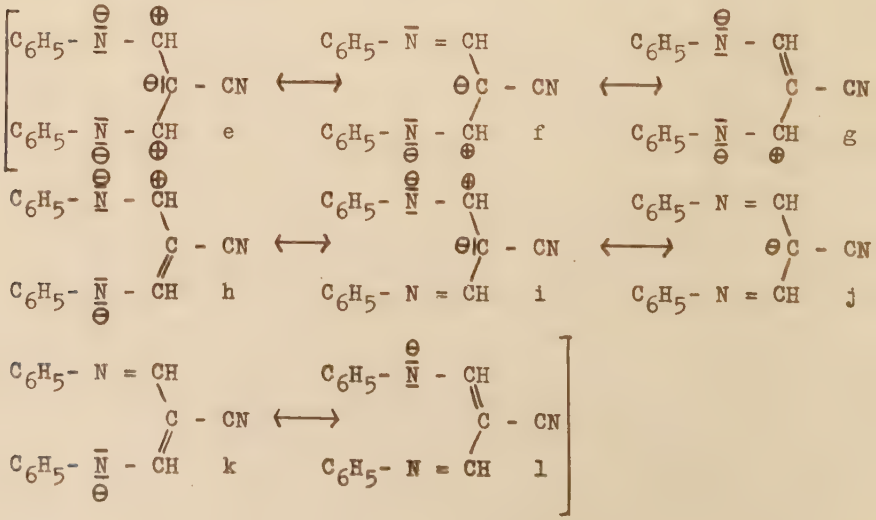
Dieses Addukt enthält noch eine aktivierte CH_2-Gruppe, damit ist nach der Theorie der Esterkondensation die Voraussetzung für eine Kondensation mit einem weiteren Molekül der Esterkomponente gegeben, sowohl das alte Claisensche Reaktionsschema als auch die moderne Deutung des Reaktionsmechanismus verlangen eine aktivierte CH_2-Gruppe in der Methylenkomponente als wesentliche Voraussetzung für das Gelingen der Esterkondensation. Im bemerkenswerten Gegensatz dazu steht der tat-

sächliche Ablauf einer Esterkondensation mit einer Methylkomponente, bei der immer nur ein Molekül des Esters angelagert wird. Ganz im Sinne dieser Theorie verläuft dagegen die Kondensation von N-Phenylformimidoäthylester mit Acetonitril, hier reagiert die im Addukt c enthaltene CH_2-Gruppe mit einem weiteren Molekül Imidoester. Wahrscheinlich werden in Analogie zum bisherigen Reaktionsablauf die Wasserstoffatome durch die benachbarten positivierten Kohlenstoffatome soweit gelockert, daß die Protonenaffinität des Iminostickstoffs ausreicht, um wieder über eine Wasserstoffbrücke ein weiteres Molekül Imidoester anzulagern.



d

Unter dem Einfluß des alkalischen Kondensationsmittels werden aus dem Addukt d Protonen abgespalten. Das entstandene Anion ist instabil und geht bei Abspaltung von zwei Molekülen Alkohol in das wegen der großen Zahl seiner mesomeren Zustände energetisch begünstigte Anion e ⟷ l des Cyanmalondialdehyddianils über.



Die Zahl der mesomeren Zustände dürfte noch größer sein, da die Nitrilgruppe sicherlich auch an der Mesomerie beteiligt ist.

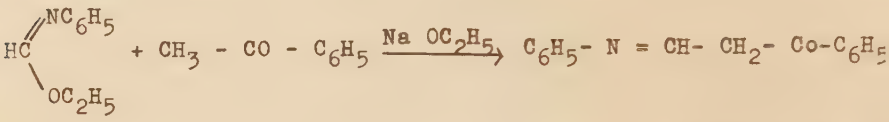
Natrium-äthylat ist als Kondensationsmittel nur dann wirksam, wenn man ohne Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur arbeitet unter steter Gleichgewichtsverschiebung durch Entfernung des entstandenen Alkohols aus dem reagierenden Gemisch. Auch dann erreicht man nur eine Ausbeute von 31%. Mit alkoholischer Natriumäthylatlösung entsteht lediglich Diacetonitril und N,N'-Diphenylformamidin. Diphenylformamidin wird auch als alleiniges Reaktionsprodukt erhalten, wenn man den Imidoester zuerst mit Kaliumäthylat reagieren läßt und erst anschließend Acetonitril zutropft, das Amidin kondensiert auch nach stundenlangem Rückflußen nicht mit Acetonitril.

Cyanmalondialdehyd-dianil wurde im Jahr 1945 von F.C. Uhle und W.A. Jacobs [6] in einer Ausbeute von 5-7% dargestellt. Sie gingen vom Bromacetaldehyddiäthylacetal aus, das sie mit Kaliumcyanid in das Cyanoacetal umwandelten. Daraus gewannen sie durch Formylierung mit Ameisensäureester das Na-salz des Cyanmalondialdehyds, das ihnen als Ausgangssubstanz für die Totalsynthese der Dihydrolysergsäure diente. Dieses Natriumsalz setzten sie mit Anilin zum Dianil um, das sie in gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 132-33° erhielten.

Umsetzung von Acetophenon mit N-Phenyl-formimidoäthylester. (II)

Die Aktivierung der Methylgruppe des Acetophenons durch die α-ständige Carbonylgruppe wird noch etwas verstärkt durch die Phenylgruppe in β-Stellung. Man darf daher annehmen, daß die CH-Acidität des Acetophenons ungefähr der des Acetonitrils entspricht. Diese beiden Methylkomponenten zeigen aber ganz unterschiedliches Verhalten bei der Kondensation mit N-Phenyl-formimidoester. Während bei Acetonitril Na-äthylat als Kondensationsmittel unwirksam war, konnte damit in hoher Ausbeute (77%) eine Kondensation des Imidoesters mit Aceto-

phenon erreicht werden. Die Reaktion sprang allerdings erst in siedendem Benzol an, bei Raumtemperatur war auch nach längerem Stehen weder Wasserstoffentwicklung noch Erwärmung festzustellen. Bei dieser Kondensation reagiert nur ein Molekül Imidoester mit der Methylgruppe.



Bei der Verwendung von metallischem Kalium als Kondensationsmittel entstand die gleiche Verbindung in 85%iger Ausbeute. Das in zitronengelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 139° anfallende ω -Phenyliminopropiophenon bzw. Anil des Benzoylacetaldehyds ist wegen seiner synthetischen und pharmakologischen Bedeutung bereits nach verschiedenen Verfahren synthetisiert worden.

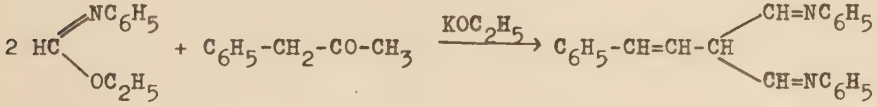
L. Claisen [7] erhielt es bei der Umsetzung des Natriumsalzes des Benzoylacetaldehyds mit Anilinhydrochlorid in Form gelber Kristalle vom Schmelzpunkt 140°, K. v. Auwers [8] hat dann diese Synthese verbessert. Die Engländer K. Bowden und E.A.A. Brande [9] und unabhängig von ihnen der Japaner Ichiro Hirao [10] gewannen im Jahre 1946 die gleiche Verbindung bei der Umsetzung von Benzoylacetylen mit Anilin. Und schließlich fand der italienische Chemiker L. Panizzi [11] eine weitere Synthese in der Reaktion von Benzoylvinylchlorid mit Anilin.

Umsetzung von Phenylaceton mit N-Phenylformimidoäthylester. (III)

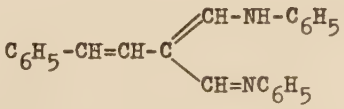
Die Methylgruppe des Phenylacetons reagiert bei der Imidoesterkondensation wieder analog wie die des Acetonitrils. Es findet Kondensation mit zwei Molekülen N-Phenylimidoester ab unter Bildung eines substituierten Malondialdehyd-dianils. Daneben läuft noch eine Reaktion ab, die auch bei der Einwirkung von Natrium auf Phenylaceton beobachtet wurde und die sich im Reaktionsablauf dadurch bemerkbar macht, daß sich das Kalium

ohne Wasserstoffentwicklung im Reaktionsgemisch auflöst. Die Carbonylgruppe wird von dem Alkalimetall, wahrscheinlich über ein Kaliumketyl als Zwischenstufe, zum Carbinol reduziert, daraus wird, erleichtert durch das Konjugationsbestreben der Substanz, bei Ausbildung einer Doppelbindung Wasser abgespalten. Diese Wasserabspaltung kommt auch bei der Claisen-Kondensation als Nebenreaktion vor, wenn man als Methylenkomponente ein Keton verwendet, dabei entstehen als Nebenprodukte ziemlich regelmäßig α,β-ungesättigte Ketone.

Man erhält so mit einer Ausbeute von 42 % α-Styryl-malondialdehyddianil in Form von intensiv gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 131°.



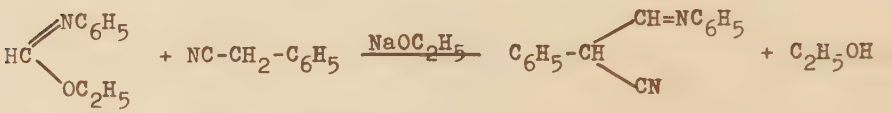
Die kräftige Farbe dieser Substanz ist auf das Vorliegen von drei konjugierten Doppelbindungen in der Anilinomethylenform zurückzuführen.



Kondensation von Benzylcyanid mit N-Phenylformimidoäthylester. (IV)

Beim Benzylcyanid wird die Aktivierung der Methylengruppe durch die Nitrilgruppe noch verstärkt durch den benachbarten Phenylrest. Diese ausgeprägte CH-Acidität begünstigt die Kondensation mit dem Imidoester. Bereits mit alkoholischer Natriumäthylatlösung als Kondensationsmittel, die beim Acetonitril noch unwirksam ist, erhält man das Anil des α-Formyl-

benzylcyanids in 70%-iger Ausbeute in gelblichen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 157°.



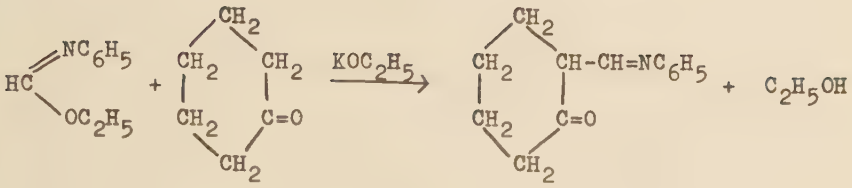
Die CH-Acidität reicht allerdings nicht aus, um die Anlagerung des Imidoesters ohne Kondensationsmittel, wie bei den -Dicarbonylverbindungen, zu erreichen. Auch bei stundenlangem Erhitzen der beiden Komponenten wurde kein Alkohol abgespalten.

Die gleiche Verbindung wurde von R. Walther und P.G. Schickler[12] aus α-Formylbenzylcyanid durch Kochen mit Anilin in absolutem Alkohol in Form von gelblichweißen Nadeln vom Schmelzpunkt 155-56° erhalten.

Umsetzung von Cyclohexanon mit N-Phenylformimidoäthylester.
(VI)

Die Kondensation von Cyclohexanon mit N-Phenylformimidoester zeigt besonders ausgeprägt alle typischen Kennzeichen einer Esterkondensation. Die Reaktion geht nach Zugabe einer Spur Alkohol langsam an, verläuft dann aber mit immer größerer Geschwindigkeit, so daß es zu stürmischer Wasserstoffentwicklung und lebhaftem Sieden des Lösungsmittels kommen kann. Selbst das bei den Esterkondensationen beschriebene metallische Glänzen des Alkalimetalls und die Rotfärbung der Lösung vor der Reaktion kann man dabei beobachten.

Die große Wärmetönung dieser Reaktion weist auf eine hohe CH-Acidität der entstandenen Verbindung hin, als deren Folge muß das Gleichgewicht der Reaktion weit auf der Seite des α-Phenyliminomethyl-cyclohexanons liegen. Dies wird durch eine Ausbeute von 89% bestätigt.



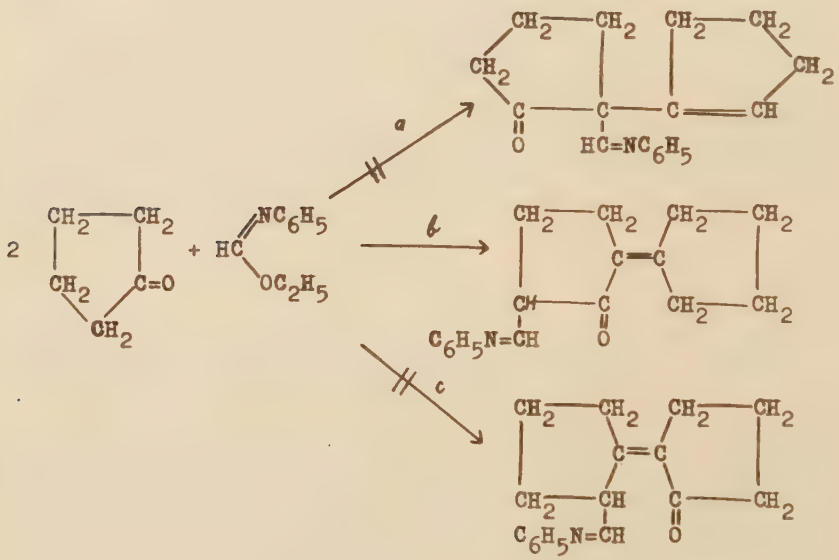
Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol wurden große, gelbgrüne Kristalle erhalten, die sich beim Erwärmen in Nadeln umwandeln und bei 154° schmelzen. W. Borsche [13] synthetisierte die gleiche Verbindung aus äquimolekularen Mengen α-Hydroxymethylencyclohexanon und Anilin, er erhielt gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 154°, K. v. Auwers [14] stellte die Verbindung aus Benzoylhydroxymethylencyclohexanon und Anilin dar.

Umsetzung von Cyclopentanon mit N-Phenylformimidoäthylester. (VII)

Der äußere Reaktionsablauf dieser Kondensation unterschied sich in nichts von der Kondensation mit Cyclohexanon. Es war daher zu erwarten, daß die Reaktion den gleichen Verlauf genommen hatte und die analoge Verbindung, α-Phenyliminomethylcyclopentanon entstanden war. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in der üblichen Weise fiel eine bräunliche, kristalline Substanz an, daraus erhielten wir durch wiederholte Umkristallisation aus Alkohol gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 161°. In der Literatur fanden wir eine Synthese des -Phenyliminomethyl-cyclopentanons beschrieben, bei der die Engländer B.K. Blount, W.H. Perkin und S.G. Plant [15] α-Hydroxymethylencyclopentanon mit Anilin umsetzten, sie erhielten gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 174°. Bei der Imidoesterkondensation muß also schon aufgrund des Schmelzpunktes eine andere Verbindung entstanden sein. Die Analysenwerte wichen dann auch beträchtlich von den für Phenyliminomethyl-

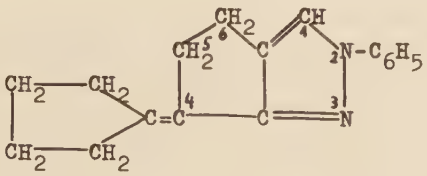
cyclopentanon berechneten Werte ab, die Differenz betrug beim Kohlenstoff fast 4 % und beim Stickstoff 1,5 %, es konnte sich also auch nicht um eine isomere Form handeln.

Da der gefundene Kohlenstoffwert zu hoch war und der Stickstoffwert zu niedrig, mußte ein Molekül Imidoester mit zwei Molekülen Cyclopentanon reagiert haben. Die Analysenwerte stimmen für Phenyliminomethylcyclopentyliden-cyclopentanon. Von dieser Verbindung wären theoretisch drei isomere Formen möglich.



Eine Unterscheidung dieser drei Formen ist durch die Umsetzung mit Phenylhydrazin möglich. Nur die Form b, 2-Phenyliminomethyl-5-cyclopentyliden-cyclopentanon-1, liefert dabei ein 1-Phenylpyrazol. Bei der Form c fehlt die für den Ringschluß erforderliche β -Dicarbonylfunktion und die Form a enthält ein quartäres Kohlenstoffatom, so daß auch hier ein Ringschluß unmöglich ist.

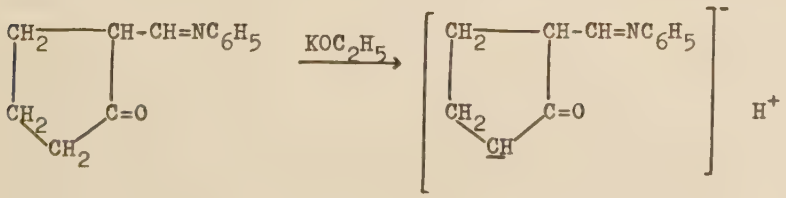
Bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin erhielten wir ein Pyrazol, das 2-Phenyl-4-cyclopentyliden-cyclopenta-[c]-pyrazol. (XXVI)



Bei der Imidoesterkondensation ist also die Form b entstanden.

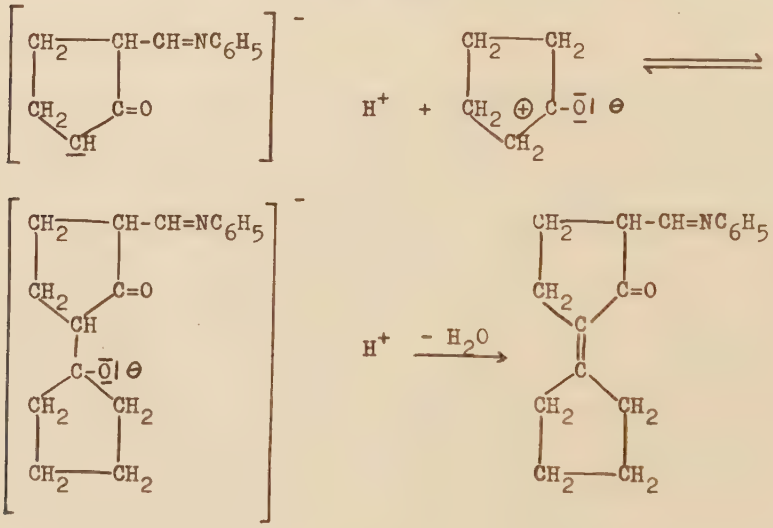
Eine Erklärung für die unterschiedliche Reaktionsweise von Cyclohexanon und Cyclopentanon bei der Imidoesterkondensation kann man in einem bereits von Dieckmann beobachteten sterischen Effekt sehen. Wie Dieckmann feststellte, ist der Cyclohexanoncarbonsäureäthylester zu 76 % enolisiert aber nur schwach sauer, während der Cyclopentanoncarbonsäureester nur zu 4 % enolisiert, aber stark sauer ist. Beim Cyclopentanoncarbonsäureester ist die Enolisierungstendenz deswegen gering, weil der Fünfring einer Verlagerung der Doppelbindung in den Ring wegen der dadurch auftretenden Ringspannung einen gewissen Widerstand entgegensetzt. Die unterschiedliche Acidität dagegen zeigt, daß die Ausbildung des mesomeren Anions beim Cyclopentanoncarbonsäureester stark begünstigt ist.

Bei dem intermedär entstandenen Phenyliminomethylcyclopentanon wird im alkalischen Medium das Gleichgewicht vielmehr auf seiten des für eine Kondensation erforderlichen Anions liegen.



Diese Gleichgewichtsverschiebung gegenüber dem Cyclohexanonderivat wirkt zugunsten einer Kondensation in α-Stellung zum Carbonylsauerstoff.

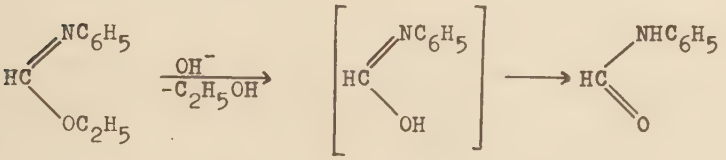
Das Anion des Phenyliminomethylcyclopentanons vereinigt sich als Methylenkomponente in einer Aldolkondensation mit der elektronenaffinsten Komponente des Reaktionsgemisches, der mesomeren Form des Cyclopentanons:



Umsetzung von N-Phenylformidoäthylester mit Essigester und Aceton.

Es gelang uns nicht, den Imidoester an die Methylgruppe des Essigesters oder Acetons anzulagern. In einer Reihe von Versuchen setzten wir Natrium, äthanolfreies Natriumäthylat, Kalium und Natriumamid als Kondensationsmittel ein unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in der üblichen Weise blieb in einigen Fällen ein kristalliner Rückstand, der aus N,N'-Diphenylformamidin

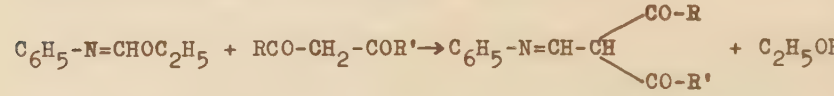
bestand. Bei den meisten Versuchen fiel kein festes Produkt an, bei der Destillation erhielten wir neben stickstoffreien Fraktionen Formanilid als Hauptprodukt, das aus dem Imidoester durch Verseifung und Umlagerung der entstandenen N-Phenylformiminosäure entstanden war:



Ebensowenig verlief die Kondensation mit Bernsteinsäureester in der gewünschten Richtung, als alleiniges kristallines Reaktionsprodukt entstand Succinylo-bernsteinsäureester.

Kondensation von N-Phenylformimidoäthylester mit β-Dicarbonylverbindungen.

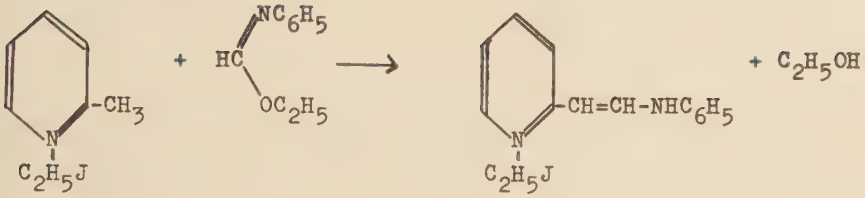
Bei der Kondensation des Imidoesters mit den stark aciden Methylengruppen der β-Dicarbonylverbindungen waren alkalische Kondensationsmittel nicht mehr erforderlich. Bereits beim Erhitzen der beiden Komponenten ohne Lösungsmittel auf 110-190° tritt Kondensation unter Abspaltung von Alkohol ein. Beim Erkalten kristallisierte die Phenyliminomethyl- bzw. Anilinomethylenverbindung, in einigen Fällen sogar quantitativ, aus. Die Aufarbeitung war also denkbar einfach.



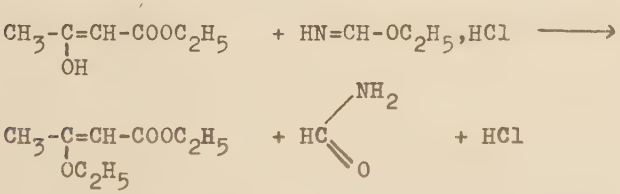
Bei dieser Kondensation ist die zur Abspaltung des Alkohols erforderliche Temperatur proportional der CH-Acidität der Methylenkomponente. Danach ergibt sich folgende Reihe angeordnet nach ansteigender Acidität der Methylengruppe: Malonsäurediäthylester < Acetessigsäurediäthylester < Acetylaceton < Cyanessigsäureäthylester < Dihydroresorcin:

Diese Reihe stimmt überein, mit der bekannten Tatsache, daß die Carbonyl- und Nitrilgruppe stärker protonenlockernd wirken als die Estergruppe.

Die Kondensation von N-Phenylformimidoäthylester mit β-Dicarbonylverbindungen verläuft analog den von den englischen Chemikern E.B. Knott [16,17], F.M. Hamer, R.J. Rathbone und B.S. Winton [18] untersuchten Umsetzungen von N-Phenylformimidoester mit heterocyclischen quartären Ammoniumsalzen, die eine Methyl- oder Methylengruppe tragen. Entweder durch bloßes Erhitzen der beiden Komponenten oder durch Einwirkung von Acetanhydrid in der Wärme konnte die Methylgruppe in eine Anilinovinylgruppe umgewandelt werden.

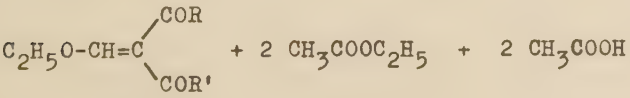


Im bemerkenswerten Gegensatz zu der von uns untersuchten Reaktion steht die von L. Claisen [19] entdeckte Reaktion von Formimidoesterhydrochlorid mit β-Dicarbonylverbindungen. L. Claisen fand, daß bei der Einwirkung von Alkohol und Formimidoesterhydrochlorid auf Acetessigester der β-Äthoxycrotonsäureester entsteht. Claisen nahm an, daß die Reaktion eine Verätherung der Enolform des Acetessigesters bedeute.



Der Imidoester wirke demnach als Alkoholdonator und gleichzeitig als Wasseracceptor.

Die von uns erhaltenen Phenyliminomethylverbindungen sind auch noch auf zwei anderen Wegen zugänglich. Bei der Einwirkung von Orthoameisensäuretriäthylester auf β-Dicarbonylverbindungen bei Gegenwart von zwei Mol Essigsäureanhydrid erhält man unter Abspaltung von Alkohol als Essigester eine Alkoxymethylenverbindung.

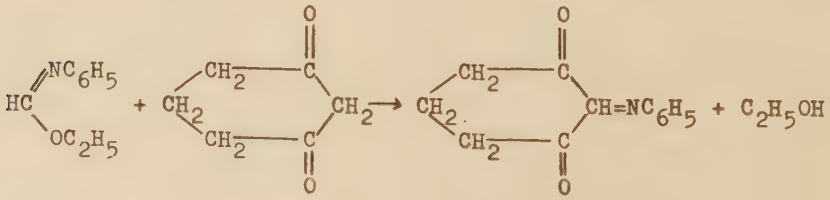


Die so erhaltenen Alkoxymethylenverbindungen werden durch Umsetzung mit Anilin in die Anilinomethylenverbindungen umgewandelt.

Nach einer anderen, von F.B. Dains und Mitarbeitern [20] besonders eingehend untersuchten Reaktion, die er in zehn Veröffentlichungen beschrieb, kann man diese Verbindungen auch bei der Einwirkung von N,N'-Diphenylformamidin auf β-Dicarbonylverbindungen erhalten. Die Anilinomethylenverbindungen der eingesetzten Dicarbonylverbindungen entstehen allerdings nur dann, wenn diese keine Estergruppe im Molekül enthalten. Mit den Estergruppen reagiert das bei der Kondensation freiwerdende Anilin weiter und wandelt den Ester in ein Anilid um.

Umsetzung von Dihydroresorcin mit N-Phenylformimidoäthylester. (VIII)

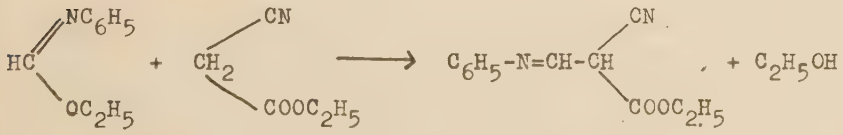
Von den bei der Kondensation eingesetzten β-Dicarbonylverbindungen reagiert Dihydroresorcin am leichtesten mit dem Imidoester, bereits bei 100° beginnt die Abspaltung von Alkohol, nach einstündigem Erhitzen auf 120° hatte sich die theoretische Menge Alkohol abgespalten. Der Rückstand kristallisierte beim Erkalten vollständig, das Phenyliminomethyldihydroresorcin war also in quantitativer Ausbeute entstanden.



Die reine Verbindung wurde durch Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin in braunen Kristallen vom Schmelzpunkt 123-4° erhalten. Auffällig ist die braune Farbe dieser Substanz, auch nach viermaligem Umkristallisieren mit Zusatz von Aktivkohle war keine Aufhellung festzustellen, es dürfte sich also um die Eigenfarbe der Verbindung handeln. Phenyliminomethyldihydroresorcin ist in der Literatur noch nicht beschrieben.

Umsetzung von Cyanessigsäureäthylester mit N-Phenylformimidoäthylester. (IX)

Trotz der bekanntlich sehr stark protonenlockernden Wirkung der Nitrilgruppe ist zur Kondensation des Cyanessigesters mit N-Phenylformimidoester eine etwas höhere Temperatur als beim Dihydroresorcin erforderlich. Die Alkoholabspaltung setzte bei 110° ein und nach einstündigem Erhitzen auf 140° war ungefähr die theoretische Menge Alkohol übergegangen. Das Reaktionsgemisch war diesmal nur schwach gelblich gefärbt und erstarrte beim Erkalten wieder vollständig, auch bei dieser Kondensation war der Phenyliminomethylcyanessigester in quantitativer Ausbeute entstanden, der aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 115-6° kristallisiert.



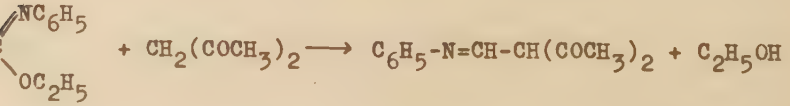
In der Literatur sind bereits zwei Synthesen dieser Verbindung beschrieben. Der französische Chemiker G. de Bollemont [21] hatte sie durch Umsetzung von Äthoxymethylencyanessigester oder von Formylcyanessigester mit Anilin dargestellt. Der Amerikaner F.B. Dains [22] gewann sie bei der Kondensation von N,N'-Diphenylformamidin mit Cyanessigester. Sie erhielten allerdings bei der Umkristallisation aus Alkohol Kristalle

vom Schmelzpunkt 105°. Wir nahmen also an, daß es sich hierbei um eine isomere Form der von uns dargestellten Verbindung handelt. Bei der Synthese der Phenyliminomethylverbindung aus Äthoxymethylencyanessigester und Anilin zu Vergleichszwecken stellten wir aber fest, daß die Substanz zwar nach einmaligem Umkristallisieren farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 102° ergibt, daß aber bei wiederholter, sorgfältiger Kristallisation aus Alkohol, der Schmelzpunkt auf den von uns gefundenen Wert anstieg. Da auch beim Mischschmelzpunkt der beiden Substanzen keine Schmelzpunktsdepression auftrat, ist die von uns erhaltene Verbindung mit der von G. de Bollemont synthetisierten identisch.

Umsetzung von Acetylaceton mit N-Phenylformimidoäthylester.
(X)

Im Molekül des Acetylacetons wird wie beim Dihydroresorcin eine Methylengruppe von zwei Carbonylgruppen flankiert. Wie das Verhalten bei der Kondensation mit dem Imidoester zeigt, bildet Dihydroresorcin leichter ein Carbeniatanion. Die protonenlockernde Wirkung der Hyperkonjugation wird auch von der sterischen Form des Moleküls beeinflußt, die Ringstruktur des Dihydroresorcins wirkt zugunsten der Acidifizierung der Methylengruppe.

Bei der Kondensation mit Acetylaceton beginnt die Abspaltung von Alkohol bei 135°, der bei einer Ölbadtemperatur von 160° abdestilliert wird. Der Rückstand wird von den nicht umgesetzten Ausgangssubstanzen abgesaugt, man erhält das Phenyliminomethylacetylaceton in einer Ausbeute von 88 %.

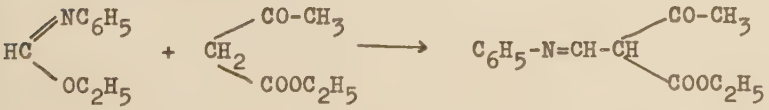


Die reine Verbindung gewinnt man durch Umkristallisation aus Ligroin in zentimeterlangen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt

90°. Die gleiche Verbindung wurde von L. Claisen [23] aus Äthoxymethylenacetylaceton und Anilin und von F.B. Dains [22] aus N,N'-Diphenylformamidin und Acetylaceton dargestellt. Sie erhielten farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 90-1°. Phenyliminomethylacetylaceton ist schwer löslich in Äther, unlöslich in kaltem Wasser und löst sich nach vorherigem Befeuchten mit Alkohol leicht in verdünnter Natronlauge.

Umsetzung von Acetessigsäureäthylester mit N-Phenylformiminoäthylester. (XI)

In Übereinstimmung mit der bekannten Erscheinung, daß eine ketonische Carbonylgruppe die Bildung eines Carbeniatanions stärker begünstigt als eine Estergruppe, ist für die Kondensation des Acetessigesters mit dem Imidoester eine höhere Temperatur erforderlich als beim Acetylaceton. Die Alkoholabspaltung beginnt bei 175° und verläuft dann sehr langsam weiter, erst nach zweistündigem Erhitzen auf 180° war die Reaktion bei einem 0,15 molaren Ansatz beendet. Der in 65%-iger Ausbeute entstandene Phenyliminomethylacetessigester geht bei 148-50°/0,2 mm als gelbe Flüssigkeit über, die nach längerem Stehen im Kühlschrank erstarrt.

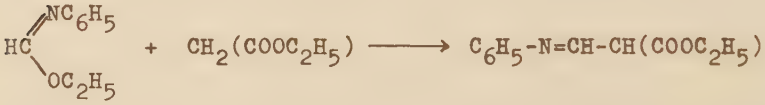


Die reine Verbindung kristallisiert aus viel Petroläther in gelben Plättchen vom Schmelzpunkt 46°.

L. Claisen [23] synthetisierte die gleiche Verbindung aus Äthoxymethylenacetessigsäureäthylester. Er erhielt aus Ligroin hellgelbe Täfelchen, die von 45-6° schmelzen.

Umsetzung von Malonsäurediäthylester mit N-Phenylformimidodiäthylester. (XII)

Die leichtere Bildung von Carbeniationen bei carbonylhaltigen Verbindungen im Vergleich mit analogen Estern zeigt sich bei der Kondensation des Malonesters mit N-Phenylformimidoester, dessen Reaktionsfähigkeit hat sich gegenüber dem Acetessigester noch etwas verringert, die Abspaltung von Alkohol tritt erst beim Erhitzen auf 190-200° ein und dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit so gering, daß bei einem 0,2 molaren Ansatz die Reaktion erst nach 4 Stunden beendet ist. Der Rückstand wird im Kühlschrank kristallin, man erhält in 71%iger Ausbeute Phenyliminomethylmalonsäurediäthylester.



Die reine Verbindung kristallisiert aus Petroläther in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 48°.

G. Band [24], S. Ruhemann und R.S. Morell [25] stellten diese Phenyliminomethylverbindung aus Anilin und α,γ-Dicarboxyglutaconsäure-tetraäthylester her, M. Gutzeit [26] aus Anilin und β-Anilino,α,α'-dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester. L. Claisen [23] synthetisierte sie nach dem allgemeiner anwendbaren Verfahren aus Äthoxymethylenmalonsäurediäthylester. Die genannten Autoren erhielten Kristalle aus Petroläther oder Tafeln aus Äther-Ligroin vom Schmelzpunkt 48°.

Reaktionsmechanismus der Imidoesterkondensation.

Die von uns untersuchte Imidoesterkondensation gehört zur intensiv bearbeiteten Gruppe der Kondensationen, bei denen sich ein Carbeniatanion an eine Carbonyl- oder Stickstoffmehrfachbindung anlagert, gefolgt von der Abspaltung eines negativen Jons vom Zentrum der Reaktion. Die Variationen dieser Reaktion werden in der Literatur meist mit eigenen Namen bedacht, so daß der Eindruck einer großen Vielfalt entsteht. Die moderne elektronentheoretische Betrachtungsweise hat die enge Verwandtschaft dieser Kondensationen klar herausgearbeitet. Nimmt man die Unterscheidung nach dem abgespaltenen Anion vor, so kann man sie in drei Hauptgruppen unterteilen:

1) Knoevenagel-Kondensationen, bei denen nach der Anlagerung des Carbeniat-anions unter Ablösung eines Protons aus der ionischen Zwischenstufe ein Hydroxylion abgespalten wird, das sich mit dem Proton zu Wasser vereinigt.

2) Säureamidkondensation von G.W. Tschelinzeff [27]:

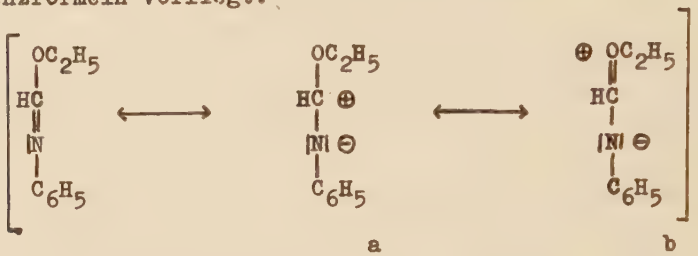
Diese hier ganz summarisch formulierte Kondensation wurde nur an wenigen Beispielen untersucht.

3) Esterkondensationen, bei denen sich eine Esterkomponente an eine Methylenkomponente unter Abspaltung von Alkohol anlagert.

Die Imidoesterkondensation ist, wie bereits diese äußerst knappen Charakterisierungen zeigen, am engsten mit der Esterkondensation verwandt. Diese Verwandtschaft läßt sich bis in die Einzelheiten des äußeren Reaktionsablaufs verfolgen.

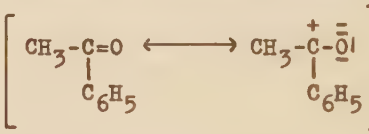
Man darf daher annehmen, daß beim Imidoester, in Analogie zu

den Estern im alkalischen Medium Mesomerie mit ionischen Grenzformeln vorliegt.

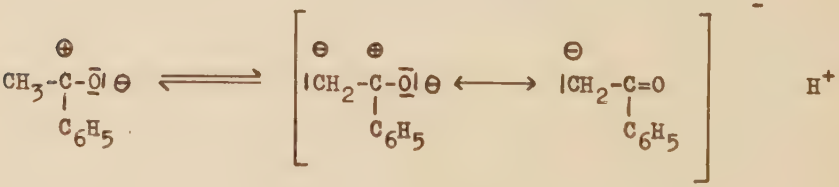


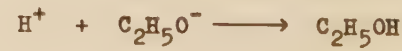
a b

Bei der Esterkondensation nimmt man folgenden weiteren Reaktionsablauf an. Wirkt ein Alkalimetall auf eine nur Spuren von Alkohol enthaltende Methylenkomponente, hier als Beispiel Acetophenon, so beeinflußt das in geringer Menge entstehende Äthylat mit seiner hohen Protonenaffinität die Mesomerie.



in der Weise, daß der in der ionischen Grenzform durch die Oktettlücke am Carbonyl-C-Atom ausgelöste Elektronensog soweit verstärkt wird, daß aus der Methylgruppe ein Wasserstoffatom als Proton abgelöst wird unter Hinterlassung eines mesomeren Anions:

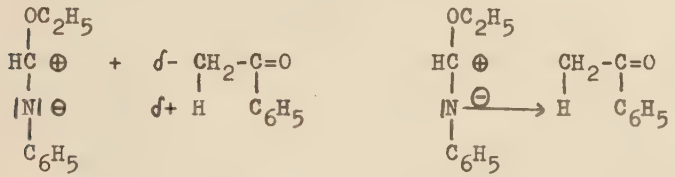




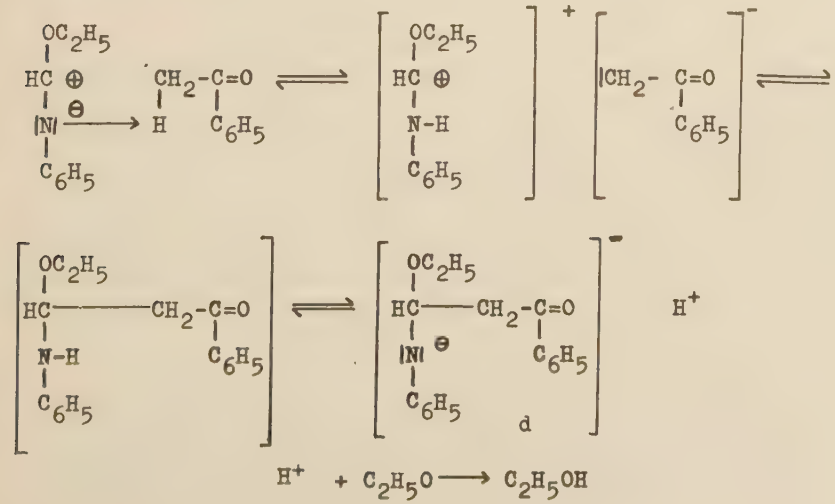
Das abgespaltene Proton vereinigt sich mit einem Äthylation zu Alkohol unter Hinterlassung eines Alkalimetallkations, das zu dem mesomeren Anion in Beziehung tritt.

Der Stickstoff des Imidoesters aber hat auf Grund seiner Stellung im Periodensystem eine größere Protonenaffinität als der Carbonylsauerstoff, so daß bei der Imidoesterkondensation eine andere Reaktionsfolge, die auch bei der Esterkondensation als Möglichkeit diskutiert wird, die größere Wahrscheinlichkeit haben dürfte.

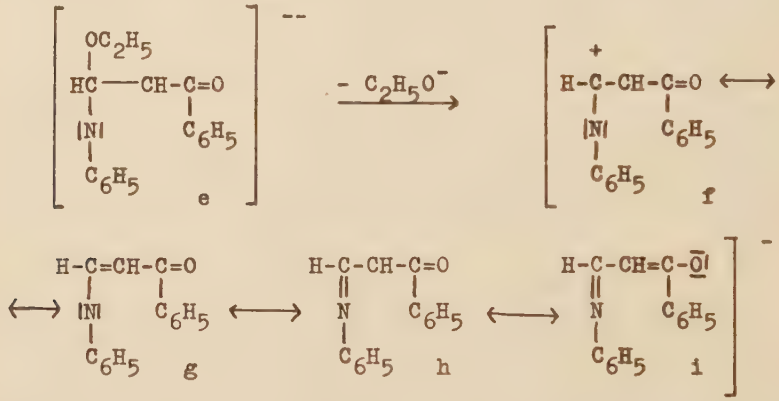
Die Anlagerung der Methylenkomponente wird eingeleitet durch die Bildung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem anionisch aufgerichteten N-Atom der Iminogruppe und dem abspaltbaren Wasserstoffatom der Methylenkomponente:



Darauf erfolgt Abspaltung des Protons von der Methylenkomponente und sofortige Vereinigung mit der Esterkomponente über ein Carbenium-carbeniat als Zwischenstufe, schließlich nunmehr leicht eintretende Ablösung des Protons durch die Wirkung des Äthylats.



In dem so entstandenen Anion d wirkt auf das mittlere C-Atom der starke Elektronensog zweier weitgehend positivierter Nachbaratome, wodurch das Oktett dieses C-Atoms stabilisiert und demgemäß ein H-Atom beweglich wird und leicht durch die Wirkung des protonenaffinen Äthylats abgespalten werden kann. Unter dem Einfluß weiteren Äthylats wird daher abermals ein Proton abgespalten unter vorübergehender Bildung des Carbeniatanions e:



Dieses instabile Addukt e geht unter Abspaltung des elektronenaffinsten Substituenten, nämlich der Äthoxygruppe, vom linken C-Atom in das mesomere, energetisch begünstigte Anion f⟷i über. Die Tendenz zur Ausbildung dieses mesomeren Anions, nach Ch.Prevost und A. Kirrmann Synionie-Effekt genannt, ist die eigentlich treibende Kraft der Reaktion. Aus dem aktivierten energiereichen Zustand des Anions f gleitet das reagierende System ab in die Energiemulde des mesomeren und konjugierten Synions. Der Energiegewinn resultiert aus dem Konjugationsbestreben des Addukts e und vor allem aus der ausgeprägten Mesomerie des Anions f⟷ i.

Voraussetzung für diese Steuerung der Kondensation durch Wirksamwerden des Synionieeffektes ist jedoch, daß die Acidität des mittleren C-Atoms größer ist als die der aus dem Anion des Kondensationsmittels und einem Proton gebildeten

"Säure", erst dann kann es zu dem Säure-Basen-Austausch kommen.

Bei der Esterkondensation wird daher das Gleichgewicht um so mehr auf seiten des Synions liegen, je höher die CH-Acidität der Methylenkomponente und je basischer das Kondensationsmittel ist.

Bei den Imidoestern hat man noch eine dritte Möglichkeit zur Steuerung des Gleichgewichts. Im Addukt d wird die Acidität am mittleren C-Atom bewirkt durch die Elektronenaffinität der positivierten benachbarten C-Atome. Trägt das linke C-Atom eine nichtsubstituierte Iminogruppe, dann ist das C-Atom weniger positiviert als beim Ester, da vom Iminostickstoff ein kleinerer Elektronensog ausgeht als vom Carbonylsauerstoff, als Folge davon wird auch die Acidität am mittleren C-Atom geschwächt. Es ist also zu erwarten, daß für Kondensationen mit Imidoestern, die am Stickstoff nicht oder mit Alkylgruppen substituiert sind, hochwirksame Kondensationsmittel erforderlich sein werden. Aufgrund der Dreiwertigkeit des Stickstoffs hat man aber auch die Möglichkeit, durch N-Substitution mit mehr oder weniger elektronenaffinen Gruppen die CH-Acidität des Addukts zu regulieren.

Bei dem von uns eingesetzten N-Phenyl-formimidoäthylester wurde die Polarität der Iminodoppelbindung etwas verstärkt durch Substitution mit der schwach elektronensaugenden Phenylgruppe.

Elektronensaugende Gruppen am Iminostickstoff begünstigen nicht nur die Bildung des Synions, sie wirken auch in den anderen Reaktionsphasen, bei der Ausbildung der ionischen Grenzformel a und bei der Ablösung des ersten Protons, zugunsten der Kondensation. Es empfiehlt sich daher, bei der Kondensation mit schwach aciden Methylenkomponenten an die Iminogruppe einen starken Elektronensauger, etwa die 2,4-Dinitrophenylgruppe, anzuhängen.

Der Elektronenaffinität ist nach oben hin theoretisch eine Grenze gesetzt, die in der Praxis allerdings kaum erreicht werden dürfte. Bei der Ausbildung des Synions dissoziiert vom linken C-Atom zur Erreichung des konjugierten Systems

immer die elektronenaffinste Gruppe ab, eine Substitution mit einer Gruppe, deren Elektronenaffinität die des Äthoxyions übersteigt, würde zu einer Abspaltung der Iminogruppe führen.

Reaktionsmechanismus der Kondensation von N-Phenylformimido-äthylester mit β-Dicarbonylverbindungen.

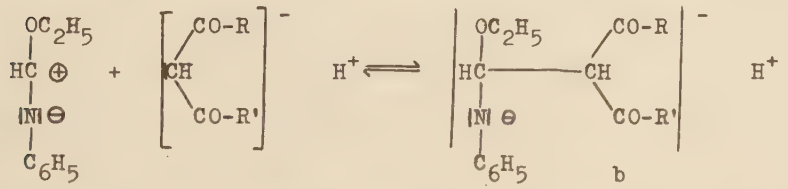
Bei der Kondensation von N-Phenylformimidoäthylester mit den stark aciden Methylengruppen der β-Dicarbonylverbindungen kann die Reaktion auch über die Ausbildung von Wasserstoffbrücken verlaufen analog der Imidoesterkondensation mit einseitig aktivierten Methylengruppen. Die Kondensation findet hier bereits beim Erhitzen der beiden Komponenten ohne Alkali statt unter Bildung der Phenyliminomethylverbindungen. Dem äußeren Reaktionsablauf nach könnte es sich also auch um eine radikalisch verlaufende Reaktion handeln, da die Kondensation nur bei erhöhter Temperatur vorsichgeht und ohne Lösungsmittel gearbeitet wird. Bei den eingesetzten Dicarbonylverbindungen sind aber die Methylengruppen durch beidseitige Hyperkonjugation so stark aktiviert, daß die Reaktion mit größter Wahrscheinlichkeit über ionische Zwischenstufen verläuft.

Bei einer ionischen Reaktionsfolge gibt es zwei mögliche Wege. So kann man annehmen, daß die CH-Acidität der Methylenkomponente ausreicht, um bereits durch die Wirkung des schwach basischen Imidoesters ein Proton abzuspalten, so daß der Imidoester gleichzeitig als Kondensationsmittel wirkt. Es würde also bereits im schwach basischen Medium ein Gleichgewicht mit dem Anion a vorliegen

$$R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}R' \rightleftharpoons [R\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}R']^- \; H^+$$

a

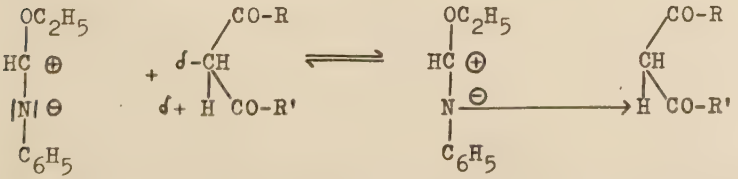
Der weitere Verlauf würde dann dem der Claisen-Kondensation entsprechen, bei der die polarisierte Form des Esters sich an das einsame Elektronenpaar der CH-Gruppe anlagert.



Aus dem Addukt b würde sich dann durch Abspaltung von Alkohol die Phenyliminomethylverbindung bilden.

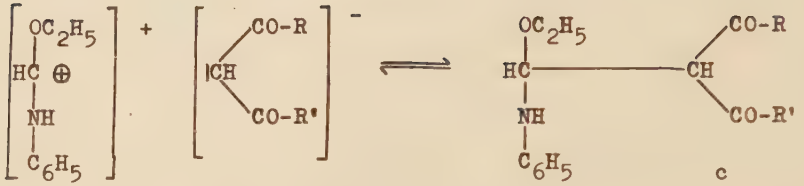
Der bei der Imidoesterkondensation diskutierte Reaktionsablauf über die Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit dem Iminostickstoff dürfte allerdings auch bei der Kondensation mit β-Dicarbonylverbindungen die größere Wahrscheinlichkeit haben, denn Carbonsäureester kondensieren im allgemeinen nur unter dem Einfluß von Kondensationsmitteln, die eine größere Protonenaffinität als der Imidoester haben. Da aber die Polarisation der Carbonylgruppe von Carbonsäureestern nicht schwächer ist als die der Imidogruppe, ja sie sogar noch übertrifft, dürfte sich bei der Kondensation des N-Phenylformimidoesters mit β-Dicarbonylverbindungen eine andere Reaktionsfolge abwickeln, da man nur dann die sehr leicht erfolgende Kondensation der Imidoester erklären kann.

Die Kondensation muß also auch hier über die Ausbildung von Wasserstoffbrücken verlaufen, da dann die Imidoester gegenüber den Carbonsäureestern begünstigt sind.



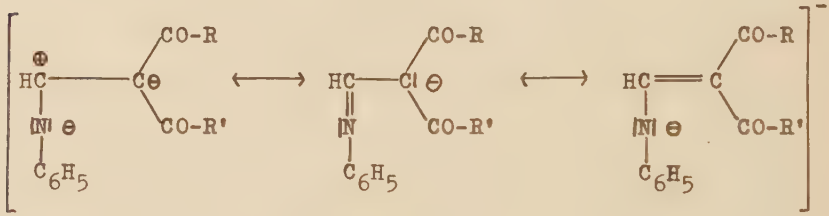
Die Wasserstoffbrückenbindung leitet die Bildung eines Carbenium-carbeniats ein, das sich unter C-C-Bindung in die

Form c umwandelt.



c

Aus dem Addukt c spaltet sich nun, ausgelöst durch dessen Konjugationsbestreben, Alkohol ab und es bildet sich ein energetisch derart begünstigtes Anion, daß für diesen Schritt die Wirkung von starkem Alkali nicht mehr erforderlicht ist.



Reaktionen der Phenyliminomethyl-verbindungen.

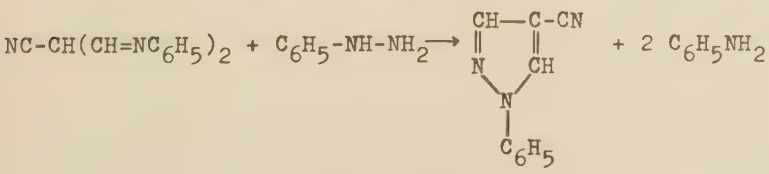
Bei der Imidoesterkondensation fallen durchweg sehr reaktionsfähige Verbindungen an, die neben den funktionellen Gruppen der Methylenkomponente noch ein oder auch zwei Phenyliminomethylgruppen enthalten. In den Phenyliminoverbindungen steht die Enaminform im tautomeren Gleichgewicht mit der Ketimidform:

$$C_6H_5 - NH - CH = CR_1R_2 \rightleftharpoons C_6H_5 - N = CH - CHR_1R_2$$

Die Phenylimino- bzw. Anilinomethylengruppe geht bei den von uns untersuchten Beispielen die für Carbonylgruppen charakteristischen Umsetzungen, allerdings mit einer Einschränkung, ein. Daneben enthalten die von uns dargestellten Phenyliminoverbindungen noch mindestens eine weitere funktionelle Gruppe, so daß sie sich durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnen. Von der großen Zahl der möglichen Reaktionen wählten wir einige aus, die im Folgenden beschrieben sind.

Umsetzung von Cyanmalondialdehyd-dianil mit Phenylhydrazin. (XIII)

Durch Umsetzung dieser beiden Komponenten in siedendem Eisessig entsteht in einer glatt verlaufenden Reaktion mit 85%-iger Ausbeute 1-Phenyl-4-cyanopyrazol (XIII).



Die Reaktion verläuft exotherm, bei Wegnahme der Flamme hält das Sieden der Lösung an. Das entstandene Pyrazol ist lös-

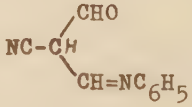
lich in Eisessig und muß daher mit wenig Wasser ausgefällt werden. Das bereits nahezu farblose Rohprodukt wird aus wässrigem Alkohol umkristallisiert. Man erhält farblose Stäbchen vom Schmelzpunkt 94°.

Diese Verbindung, die analgetische Eigenschaften besitzt, wurde im Jahre 1957 von den Engländern I.L. Finar und G.H. Lord [28] in einem mehrstufigen Verfahren synthetisiert. Sie gingen vom 1-Phenylpyrazol aus, das sie nach Vilsmeier in 4-Stellung formylierten. Die Formylverbindung wurde in das Oxim umgewandelt und daraus erhielten sie durch Wasserabspaltung das 1-Phenyl-4-cyano-pyrazol in Kristallen, die bei 94° schmelzen.

In einer weiteren Synthese aus dem Jahre 1960 stellten D.G. O'Donovan, A.P. Carroll und J. Reilly [29] 4-Amino-1-phenylpyrazol aus 4-Nitro-1-phenylpyrazol dar. Das Diazoniumsalz dieses Amins setzten sie nach Sandmeyer mit CuCN um. Sie erhielten Nadeln vom Schmelzpunkt 93-94°.

Verseifung des Cyanmalondialdehyd-dianils (XIV).

Beim Aufkochen des Dianils mit einer 0,5 normalen Salzsäure erhielten wir in quantitativer Ausbeute das Monoanil des Cyanmalondialdehyds:



(XIV)

Das beim Erkalten ausfallende Rohprodukt kristallisiert aus Alkohol in bräunlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 189°.

Nach längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure fällt beim Erkalten kein Niederschlag mehr aus. Wir nahmen daher an, daß das Monoanil weiter zum Cyanmalondialdehyd verseifte. Wir konnten dann aber auch nach tagelanger Extraktion im Kutscher-Steudtl-Apparat keine ätherlösliche Substanz erhalten. Da die wässrige Lösung auch keine Eisen-(III)-chloridreaktion zeigte,

ist anzunehmen, daß sich der evtl. intermediär gebildete Cyanmalondialdehyd sehr rasch in kochender Salzsäure zersetzt. Ebensowenig gelang es, das Monoanil durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge zu verseifen. Die alkalische Lösung wurde zur Entfernung des Anilins ausgeäthert und anschließend mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Unmittelbar nach dem Ansäuren gab die wässrige Lösung eine schwache, rote Eisen-(III)-chloridreaktion, die nach einigem Stehen ganz ausblieb. Die saure Lösung wurde dann mit Natriumbikarbonat alkalisch gemacht und ausgeäthert. Im ätherischen Auszug war nur wenig Monoanil enthalten. Eventuell entstandener Cyanmalondialdehyd konnte nur in der Lösung sein, da der Cyanmalondialdehyd so stark sauer sein müßte, daß er mit Natriumbikarbonat ein Salz bildet. Die wässrige Lösung wurde angesäuert und über Nacht im Kutscher-Steudtl mit Äther extrahiert. Beim Eindampfen des Äthers hinterblieb kein Rückstand, der Cyanmalondialdehyd konnte also auch nicht durch alkalische Verseifung des Monoanils erhalten werden. Die Reaktionsbedingungen der Verseifung wurden noch in einer Reihe von Versuchen variiert, jedoch ohne Erfolg.

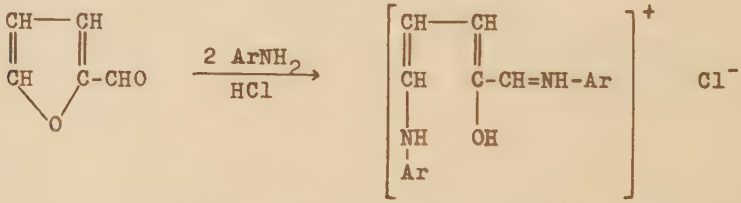
Auch F.C. Uhle und W.A. Jacobs [6], die das Natriumsalz des Cyanmalondialdehyds auf eine andere Art, wie weiter oben beschrieben, darstellten, konnten daraus nicht den freien Dialdehyd gewinnen.

Hydrochlorid des Cyanmalondialdehyd-dianils (XV).

Bei dem Versuch das Dianil des Cyanmalondialdehyds in einen Imidoester umzuwandeln, indem wir es in einem Gemisch von Benzol und Äther auflösten und trockenes HCl-Gas einleiteten, fielen bereits nach wenigen Minuten gelbe Flocken aus, deren Farbe erheblich kräftiger war als die der Ausgangssubstanz. Bei der ausgefallenen Substanz handelte es sich aber nicht um einen Imidoester, sondern um das Hydrochlorid des Ausgangsstoffes. Die tautomere Anilinomethylenform des Dianils

ist ein vinylenhomologes Amidin. Es ist daher zu erwarten, daß es, wie das Amidin selbst, eine relativ starke einwertige Base ist und mit einem Äquivalent Mineralsäure die mesomeren vinylenhomologen Amidiniumsalze bildet, welche, wie B. Eistert, F. Arnemann und F. Haupter [30] beim Dianil des Triosereduktons festgestellt haben, den Charakter von Methinfarbstoffen haben.

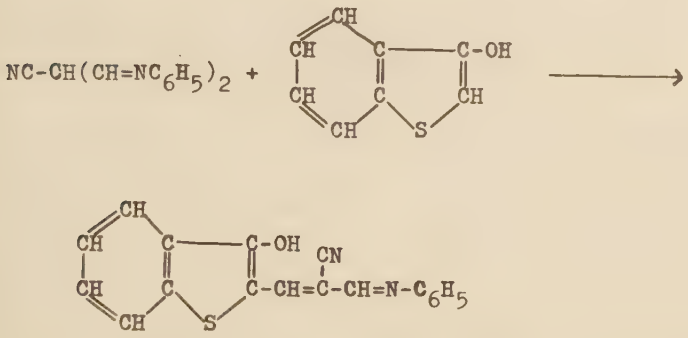
Das Dianilsalz des Cyanmalondialdehyds ist ähnlich den Dianilsalzen des unsubstituierten Malondialdehyds oder der Halogenmalondialdehyde ein farbstarker Farbstoff vom Cyanintypus. Es ist sowohl ein vinylenhomologes Amidiniumsalz als auch ein niederes Vinylenhomologes der sogenannten Furfurol-Farbstoffe, d.h. der durch Umsetzen von Furfurol mit 2 Mol eines aromatischen Amins und Säure erhältlichen Dianilsalze des Hydroxyglutacondialdehyds:



Beim Erwärmen mit Wasser hydrolysiert das Dianilsalz unter gleichzeitiger Verseifung zum Cyanmalondialdehydmonoanil. Die Hydrolysierbarkeit des Salzes wird auch der Grund sein für den zu niederen Chlorwert der Analyse.

Farbstoff aus Cyanmalondialdehyd-dianil und 3-Hydroxythionaphthen (XVI).

Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung der beiden Komponenten findet schon nach einigen Minuten Kondensation statt, wobei sich die Farbe deutlich vertieft. Beim Erkalten erhält man mit quantitativer Ausbeute β-(3-Hydroxy-thionaphthenyl-2-)-α-cyano-acrolein-anil (XVI) als dunkelbraune Kristalle.

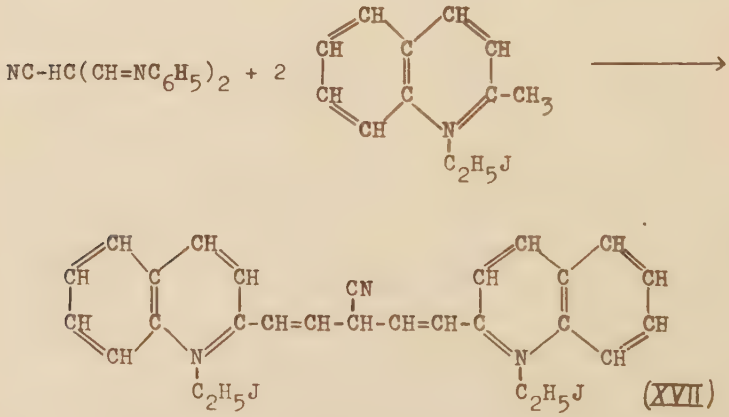


Nach dem Reinigen durch Umfällen aus Dimethylformamid mit Alkohol erhält man kräftig zinnoberrote Kristalle, die einen goldenen Schimmer zeigen und unter Zersetzung von 256-8° schmelzen. In diesem Farbstoff muß die Anilinomethylenform vorliegen, da nur dann die für die Farbigkeit notwendige Konjugation erreicht wird. In der Literatur sind mehr als ein Dutzend Patente über analoge Farbstoffe aus Malondialdehyd-dianil angegeben, diese Farbstoffe werden der Gruppe der Cyanine zugerechnet. Von N.N. Sveshnikov und I.I. Levkoev [31] wurde bei der Kondensation von Malondialdehyd-dianil mit 3-Hydroxythionaphthen das dunkelgrüne β-(3-Hydroxythionaphthenyl-2-) acrolein-anil erhalten, das sich in Alkohol orangefarben löst. Die in dem von uns dargestellten Farbstoff zusätzlich vorhandene Cyanogruppe ruft also als Chromophor eine deutlich wahrnehmbare bathochrome Verschiebung hervor. Dieser Farbstoff ist seiner Struktur nach auch verwandt mit den indigoiden Farben, er läßt sich

wie diese mit Natriumdithionit zu einer schwach gelben, in verdünntem Alkali löslichen Leukoverbindung reduzieren. Taucht man ein Papierfilter in die alkalische Lösung des reduzierten Farbstoffes, so wird die Leukoverbindung adsorbiert und beim Herausziehen an der Luft zum Farbstoff zurückoxydiert.

Farbstoff aus Chinaldin-jodäthylat und Cyanmalondialdehyd-dianil (XVII).

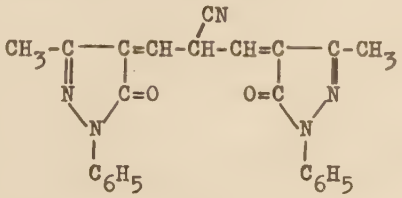
Durch Umsetzung von Chinaldinjodäthylat mit dem Dianil im Molverhältnis 1:2 in siedendem Alkohol erhielten wir eine intensiv dunkelgrüne Lösung, aus der beim Erkalten der typische Cyaninfarbstoff (XVII) in einer Ausbeute von 79% auskristallisierte.



Die reine Verbindung gewinnt man durch Umkristallisation aus Alkohol in schwarzen Stäbchen vom Schmelzpunkt 230°. Der Farbstoff ist in den gebräuchlichen Solventien mit grüner Farbe löslich, er hat Indikatoreigenschaften, beim Ansäuern der alkoholischen Lösung bleibt die grüne Farbe erhalten, bei Zusatz von verdünnter Natronlauge schlägt sie nach rotviolett um.

Farbstoff aus 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon (5) und Cyanmalondialdehyd-dianil (XVIII).

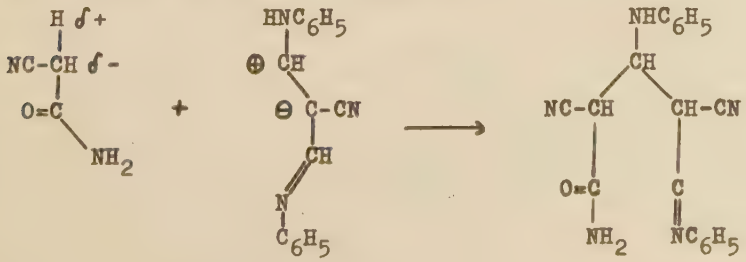
Auch 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon (5) lagert in glatter Reaktion bereits ohne basisches Kondensationsmittel das Dianil an die aktivierte Methylengruppe an. Beim Erhitzen der beiden Komponenten wiederum im Molverhältnis 1:2 in Alkohol erhält man in 63%iger Ausbeute den orangefarbenen Farbstoff 1,3-Di- (3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)-yliden-4)-2-cyanopropan, bzw. β,β' -Di-(3-methyl-1-phenyl-pyrazolon (5)-yliden -4)-isobuttersäurenitril (XVIII).



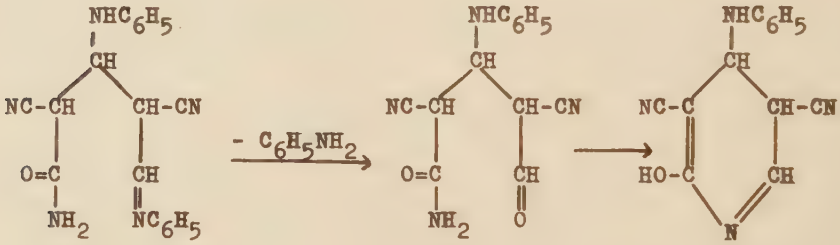
(XVIII)

Umsetzung von Cyanmalondialdehyd-dianil mit Cyanacetamid.

Als besonders reaktionsfreudige Aminokomponente bei der Dihydropyridinsynthese aus β-Dicarbonylverbindungen hat sich das Cyanacetamid erwiesen. Bei der Umsetzung dieses Amids mit Cyanmalondialdehyd-dianil tritt zunächst unter der Wirkung von Alkali Michael-Addition ein zwischen der polarisierten Grenzformel des Dianils und der aktivierten Methylengruppe des Cyanacetamids.



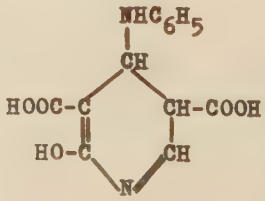
Diesen Reaktionsschritt kann man natürlich auch mit einem durch die Wirkung des Protonenacceptors gebildeten Anion formulieren, wobei dann als Zwischenstufe ein mesomeres Anion entsteht. Für den Verlauf der Cyclisierung gibt es zwei Möglichkeiten, entweder tritt in dem Addukt "Umaminierung" ein in der Weise, daß die Anilgruppe unter Ringschluß ausgetauscht wird gegen die Aminogruppe des Cyanacetamids. Der Ringschluß kann aber auch so vorsichgehen, daß das Anil verseift wird, unsere Verseifungsversuche haben ja gezeigt, daß eine Anilgruppe sehr leicht verseift wird, während die zweite fest haftet. Der so entstandene Aldehyd cyclisiert unter Wasserabspaltung. Bei beiden Reaktionsfolgen bildet sich die gleiche Verbindung, 2-Hydroxy-3,5-dicyano-4-anilino-dihydropyridin (XIX).



(XIX)

Bei dem Ringschluß mit Piperidin als Kondensationsmittel wird das Dihydropyridin in hoher Ausbeute (94%) gebildet, es kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 231-2°.

Die zwei Nitrilgruppen im Molekül lassen sich durch mehrstündiges Kochen mit Natronlauge verseifen, das entstandene 2-Hydroxy-3,5-dicarboxy-4-anilino-dihydropyridin (XX)



hat die Eigenschaft, in wässriger Lösung intensiv blau zu fluoreszieren. Diese blaue Fluoreszenz zeigt auch, allerdings etwas schwächer das 2-Hydroxy-3,5-dicarbamido-4-anilino-dihydropyridin (XXI), das durch Verseifung des Dinitrils mit konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur erhalten wird und aus wässrigem Alkohol in gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 245-7° erhalten wird.

Umsetzung von Cyanmalondialdehyd-dianil mit Derivaten des Harnstoffs.

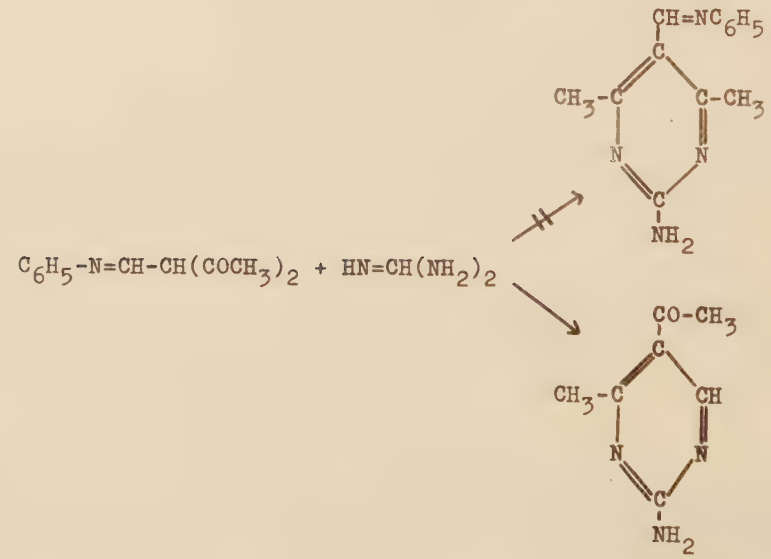
Wir versuchten durch Umsetzung des Dianils mit Guanidin das 2-Amino-5-cyano-pyrimidin zu erhalten. Alle Versuche in dieser Richtung schlugen fehl. Weder mit konz. Salzsäure, Eisessig, Natriumäthylat noch mit Natronlauge war ein Ringschluß zu erzielen. Auch die Verwendung von Thioharnstoff und Harnstoff ergab kein Pyrimidin, bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische erhielten wir in den meisten Fällen das Monoanil des Cyanmalondialdehyds, die zweite Anilgruppe ist also zu fest gebunden, um gegen eine Aminogruppe der Harnstoffderivate ausgetauscht werden zu können.

Umsetzungen mit α-Phenyliminomethyl-acetylaceton.

Im Molekül des α-Phenyliminomethyl-acetylacetons sind drei Carbonylgruppen enthalten, die zueinander in β-Stellung stehen, zwei davon liegen in freier Form, eine in der Anilform vor. Es ist bekannt, daß Anile mit den meisten Carbonylreagentien wie freie Carbonylgruppen reagieren, bei den Umsetzungen dieser Reagentien mit Phenyliminomethylacetylaceton sind daher mehrere Variationsmöglichkeiten gegeben, aus dem Verlauf dieser Reaktionen kann man dann auf die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der einzelnen Gruppen schließen.

Umsetzung von α-Phenyliminomethyl-acetylaceton mit Guanidin.
(XXII)

Bei der Kondensation der beiden Komponenten zu einem Pyrimidin sind zwei Ringschlußmöglichkeiten gegeben. Einmal können die beiden freien Carbonylgruppen des Phenyliminomethyl-acetylaceton mit Guanidin unter Bildung von 2-Amino-4,6-dimethyl-5-phenylimino-methyl-pyrimidin reagieren. Zum anderen kann die Anilgruppe an der Reaktion beteiligt sein, wobei 2-Amino-4-methyl-5-acetylpyrimidin entsteht:

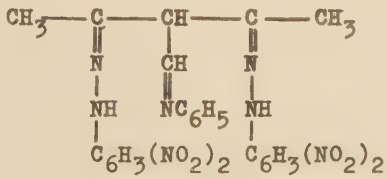


Von den beiden Aminopyrimidinen, die sich hier bilden können, ist das 2-Amino-4-methyl-5-acetyl-pyrimidin (XXII) bereits bekannt. Es wurde von B. Graham [32] aus α-Äthoxymethylen-acetylaceton und Guanidinhydrochlorid in Kristallen vom Schmelzpunkt 227° erhalten, die ab 150° sublimieren. Die gleiche Verbindung war bei der Umsetzung von α-Phenyliminomethyl-acetylaceton mit Guanidin-carbonat in siedendem Alkohol in 73%iger Ausbeute entstanden.

Es hat sich also gezeigt, daß die größere Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe gegenüber den ketonischen Carbonylgruppen im Molekül auch in der Anilform erhalten bleibt.

DNP des α-Phenyliminomethyl-acetylaceton (XXIII).

Mit schwefelsaurer, alkoholischer DNP-Lösung reagieren in der Kälte nur die freien Carbonylgruppen, die Anilgruppe bleibt bei dieser Reaktion erhalten. Es entsteht das 2,4-Bis-(2,4-dinitro-phenylhydrazon)-3-phenyliminomethyl-pentan (XXIII), das aus Nitrobenzol-Äthanol in orangeroten Nädelchen vom Schmelzpunkt 258° anfällt.

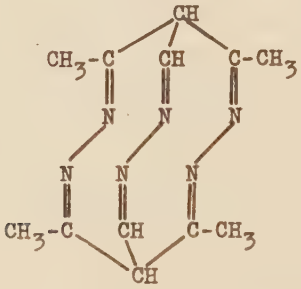


Umsetzung von α-Phenyliminomethyl-acetylaceton mit Hydrazinhydrat (XXIV).

Bei der Umsetzung dieser beiden Komponenten in siedendem Eisessig fielen gelbe Kristalle aus, die unlöslich waren in niedrigsiedenden Solventien und erst bei 336-7° schmolzen. Schon auf Grund dieser Daten scheidet die Bildung eines Pyrazols aus, die Reaktion muß einen anderen Verlauf genommen haben.

Das bei der Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Carbonylverbindungen intermediär gebildete Hydrazon enthält eine weitere freie Aminogruppe, die entweder mit einer Carbonylgruppe des gleichen Moleküls reagieren kann unter Bildung eines Pyrazols oder sich mit einem zweiten Molekül Carbonylverbindung zu einem Azin vereinigen kann.

In unserem Versuch hatten alle drei Carbonylgruppen des α-Phenyliminomethylacetons mit Hydrazinhydrat reagiert. Das intermediär gebildete Trihydrazon kondensierte sich mit einem weiteren Molekül der Carbonylkomponente zu dem cyclischen Triazin (XXIV).

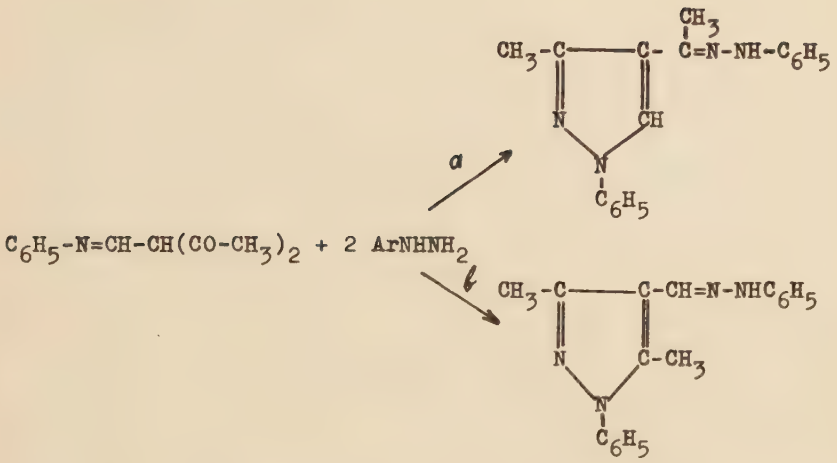


(XXIV)

Bei dieser Reaktion entstehen sicherlich als Zwischenstufen mehrere Verbindungen nebeneinander, in diesem Reaktionsknäuel ist das cyclische Triazin energetisch begünstigt, da es drei konjugierte Doppelbindungen enthält. Außerdem kann es eine energiearme, spannungsfreie Konfiguration einnehmen, bei der die normalen Valenzwinkel beibehalten werden.

Umsetzung von α-Phenyliminomethyl-acetylaceton mit Phenylhydrazin (XXV).

Wie bei der Umsetzung von α-Phenyliminomethyl-acetylaceton mit Guanidin, so sind auch mit Phenylhydrazin zwei verschiedene Ringschlüsse möglich. Außerdem reagiert noch die dritte, nicht am Ringschluß beteiligte Carbonylgruppe mit überschüssigem Phenylhydrazin unter Bildung eines Hydrazons, so daß folgende zwei Pyrazole entstehen können.

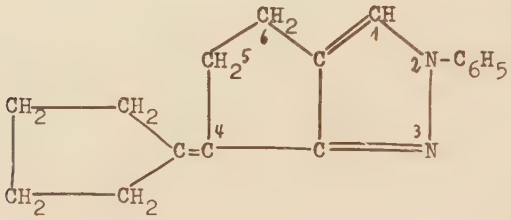


Beide Pyrazole sind bereits synthetisiert worden. Das Phenylhydrazon des 1-Phenyl-3-methyl-4-acetyl-pyrazols erhielt F.B. Dains [33] bei der Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf α-(o-Phenetidino-methylen-)-acetylaceton in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 175°. Bei der Synthese des Pyrazols b gingen C.A. Rojahn und K. Fahr [34] vom 1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-carbonsäurechlorid-pyrazol aus, das sie nach Rosenmund zum Aldehyd reduzierten, dessen Phenylhydrazon bildet bräunliche Kristalle vom Schmelzpunkt 140-1°.

wir setzten Phenyliminomethylacetylaceton mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol und auch in siedendem Eisessig um und erhielten in beiden Fällen bräunliche Nadeln, die von 135-168° schmolzen. Der weite Schmelzbereich hatte sich auch nach viermaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol nicht merklich geändert. Bei der Umsetzung waren also beide Ringschlußreaktionen nebeneinander abgelaufen und ein Gemisch der zwei isomeren Pyrazole entstanden.

Umsetzung von 2-Phenyliminomethyl-5-cyclopentyliden-cyclopentanon (1) mit Phenylhydrazin (XXVI).

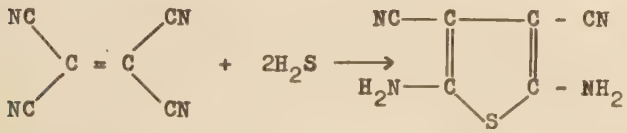
Durch Umsetzung dieser beiden Komponenten in siedendem Eisessig entsteht in einer glatt verlaufenden Reaktion mit 80%-iger Ausbeute 2-Phenyl-4-cyclopentyliden-cyclopenta-[c]-pyrazol (XXVI).



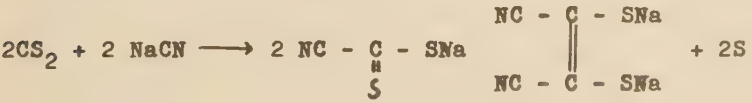
Dieses Pyrazol ist in der Literatur noch nicht beschrieben, es bildet in reiner Form, die durch Umkristallisieren aus 80%-iger Essigsäure erhalten wird, große, farblose Kristalle, die bei 98° schmelzen.

Ringschlußversuche mit Nitrilen.

Im Folgenden werden einige Versuche beschrieben, die zu Beginn dieser Arbeit vorgenommen wurden, mit dem Ziel bestimmte Nitrile zu Aminothiophenen ringzuschließen. W.J. Middleton, V.A. Engelhardt und B.S. Fisher [35] hatten gefunden, daß Tetracyanoäthylen sich mit Schwefelwasserstoff umsetzt unter Ringschluß zum 2,5-Diamino-3,4-dicyanothiophen.



Es sollte nun versucht werden, bei dieser Ringschlußreaktion das Tetracyanoäthylen durch 1,2-Dimercapto-1,2-dicyanäthenverbindungen zu ersetzen, die nach einer von G. Bähr und G. Schleitzer [36] ausgearbeiteten Reaktion bei der Einwirkung von Natriumcyanid auf Schwefelkohlenstoff entstehen.



Da keine der eingesetzten Dicyanverbindungen mit H_2S zu einem Diaminothiophen cyclisierte, wollten wir noch die Reaktion einer Verbindung, die in γ-Stellung zu der einen Nitrilgruppe statt einer C-N-Dreifachbindung eine Acetylenbindung enthält, untersuchen. Zu diesem Zwecke stellten wir den noch unbekannten Propargylcyanessigsäuremethylester dar, aber auch dessen Umsetzung mit H_2S führte nicht zu einem Aminothiophen.

Der Versuch aus dem Cyanhydrin des α-Carbomethoxymethylmercapto-cyclohexanon durch Wasserabspaltung und Ringschluß ein Aminothiophen zu erhalten schlug ebenfalls fehl. Schließlich sind noch einige Umsetzungen mit dem im hiesigen Institut synthetisierten 4,4'-Diamino-5,5'-dicarbomethoxy (thiopheno-2,3' : 3,2-thiophen) beschrieben.

Umsetzung von 1,2-Dimercapto-1,2-dicyan-äthenverbindungen mit Schwefelwasserstoff.

Es wurden von uns das Dinatriumsalz des 1,2-Dimercapto-1,2-dicyanäthens, 1,2-Dimethylmercapto-1,2-dicyan-äthen und das von uns dargestellte 1,2-Dicarbomethoxymethylmercapto-1,2-dicyanäthen (XXIX) mit Schwefelwasserstoff umgesetzt. Es zeigte sich, daß in allen Fällen die Reaktion den für einfache Nitrile üblichen Verlauf nimmt, der durch die besonderen energetischen Verhältnisse beim Tetracyanoäthylen bewirkte Ringschluß findet nicht statt. Läßt man Schwefelwasserstoff im Sauren auf diese Dinitrile einwirken, so erhält man Dithioester und in alkalischem oder neutralem Medium aliphatische Thioamide. Auch bei dem zum Vergleich verwendeten Bernsteinsäuredinitril läuft die Reaktion analog ab. Im Sauren erhält man eine stickstoffreie Substanz, wahrscheinlich Bernsteinsäuredithioester und im Alkalischen das bereits bekannte Bernsteinsäuredithioamid.

Der Ringschluß dürfte also auf 1,2-Dinitrile beschränkt sein, die, wie das Tetracyanoäthylen, noch weitere elektronensaugende Gruppen tragen, denn bekanntlich werden die Ringbindungen im Thiophen durch elektronenliefernde Substituenten, wie Amino- oder Hydroxygruppen geschwächt. Die Aminothiophenbildung kann also nur dann energetisch begünstigt sein, wenn dieser Elektronenschub durch starke Elektronensauger aufgefangen wird.

Umsetzung von Propargylcyanessigsäuremethylester mit Schwefelwasserstoff.

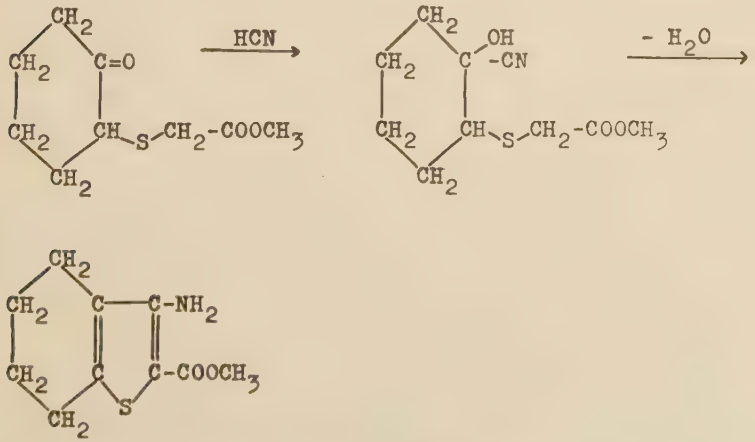
Den bisher noch unbekannten Propargylcyanessigsäuremethylester stellten wir in einer Ausbeute von 39% dar durch Umsetzung von Na-cyanessigsäuremethylester mit Propargylbromid.

Die aus dem Reaktionsgemisch nach dem Ausziehen mit Äther durch Destillation erhaltene Verbindung ist in reinem Zustand eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 121-2°/12 mm. Deren alkoholische Lösung gibt mit Silbernitrat einen weißen, flockigen Niederschlag.

Bei unseren Umsetzungen mit Schwefelwasserstoff stellten wir nun fest, daß die Nitrilgruppe erheblich schneller H_2S anlagert als die Acetylenbindung. Für den Ringschluß zum Aminothiophen ist aber die gleichzeitige Reaktion der beiden funktionellen Gruppen notwendig, da das einmal gebildete Thioamid nicht mehr mit der Acetylenbindung ringschließt. Auch dieser Versuch verlief also nicht in der gewünschten Richtung.

Umsetzung von 2-Chlorcyclohexanon mit Thioglycolsäuremethylester.

Wir versuchten aus dem Cyanhydrin des bisher noch unbekannten β-Carbomethoxymethylmercapto-cyclohexanon durch Wasserabspaltung und Ringschluß das 2-Carbomethoxy-3-amino-4,5,6,7-tetrahydrothionaphthen zu gewinnen.



Die Darstellung des Thioäthers gelang uns in einer Ausbeute

von 72%, indem wir 2-Chlorcyclohexanon mit Thioglykolsäuremethylester in einem geringen Überschuß von Pyridin umsetzten. Das aus der Reaktionslösung nach Ausziehen mit Methylenchlorid durch Destillation erhaltene Sulfid ist in reinem Zustand eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 128°/0,4 mm, die auch bei kräftiger Kühlung nicht erstarrt.

Cyanhydrin aus 2-Carbomethoxymethylmercapto-cyclohexanon.

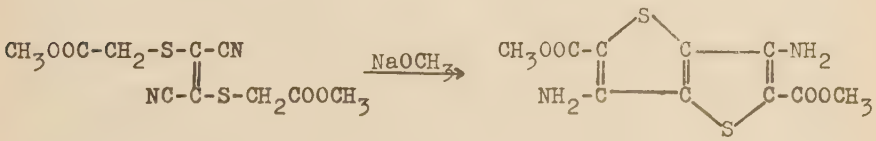
Das Sulfid (XXVIII) kann durch zwölfstündige Einwirkung von wasserfreier Blausäure und unter der katalytischen Wirkung von Kaliumhydroxyd in das Cyanhydrin übergeführt werden. Man erhält eine gelbe Flüssigkeit, deren Lösung in Methylenchlorid zur Entfernung der Blausäure wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt wird. Das Cyanhydrin läßt sich weder destillieren, noch konnte es zur Kristallisation gebracht werden, es mußte also auf Gewinnung der analysenreinen Substanz verzichtet werden. Da aber die erhaltene Flüssigkeit nur noch ganz geringe Mengen der Ausgangssubstanz enthielt, ganz im Gegensatz zu der Umsetzung des Sulfids mit Kaliumcyanid und Natriumbisulfit, bei der die Ausgangssubstanz fast quantitativ erhalten blieb, und auch nach wiederholtem Waschen und zehnstündigem Evakuieren bei erhöhter Temperatur der Stickstoffnachweis eindeutig positiv ausfiel, ist anzunehmen, daß sich das Cyanhydrin gebildet hatte.

Es war nun nicht möglich, aus diesem Cyanhydrin Wasser abzuspalten und zum 2-Carbomethoxy-3-amino-4,5,6,7-tetrahydrothionaphthen zu cyclisieren. Bei der Wasserabspaltung war schon von vorneherein mit großen Schwierigkeiten zu rechnen, denn es ist bekannt, daß man mit den üblichen wasserabspaltenden Reagentien Cyanhydrine nicht in Acrylnitrilverbindungen umwandeln kann, das gebräuchliche Verfahren zur Wasserabspaltung ist die Veresterung der Hydroxylgruppe und anschließende Pyrolyse bei Temperaturen über 400°, dieses Verfahren scheidet natürlich für die Synthese von Aminothio-

phenen aus. In unserem speziellen Fall könnte durch die Ausbildung eines Ringsystems eventuell die Wasserabspaltung erleichtert werden. Es zeigte sich aber dann doch, daß mit den üblichen Reagentien eine Wasserabspaltung nicht zu erreichen ist.

Umsetzungen mit 4,4'-Diamino-5,5'dicarbomethoxy (thiopheno-2',3' : 3,2-thiophen).

In einer Arbeit von Fießelmann und Pfeiffer [37] wurden geeignete 1,2-Dimercapto-1,2-dicyanäthenverbindungen zu Diaminothiophthenen ringgeschlossen. Unter anderem wurden das Dinatriumsalz des 1,2-Dimercapto-1,2-dicyanäthen mit Chloressigsäuremethylester umgesetzt. Das entstandene 1,2-Dicarbomethoxymethylmercapto-1,2-dicyanäthen (XXIX) konnte von Pfeiffer nicht isoliert werden, es gelang ihm aber, die Verbindung in methanolischer Lösung zu cyclisieren zum 4,4'-Diamino-5,5'-dicarbomethoxy- (thiopheno-2,3' : 3,2-thiophen):



(XXIX)

Es sollte nun versucht werden, die Verbindung (XXIX) in Substanz zu isolieren und außerdem das Diaminothiophthen zu diazotieren und die Estergruppen durch Verseifung und Decarboxylierung zu entfernen.

1,2-Di-carbomethoxymethylmercapto-1,2-dicyanäthen (XXIX).

Zu Gewinnung des Disulfids wurde die bei der Thioäthersyn-

these erhaltene rote methanolische Lösung eingedampft, der Rückstand, eine braune viskose Paste, wurde auch nach längerem, kräftigen Kühlen nicht kristallin. Eine chromatographische Reinigung erwies sich zur Aufarbeitung größerer Mengen als nicht geeignet. Die Verbindung konnte durch wiederholtes Ausschütteln ihrer ätherischen Lösung mit Wasser zur Kristallisation gebracht werden. Nach dem Abdampfen des Äthers erhielten wir in 62%iger Ausbeute bräunliche Kristalle. Die reine Verbindung kristallisiert aus wässrigem Methanol in zentimeterlangen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 54°.

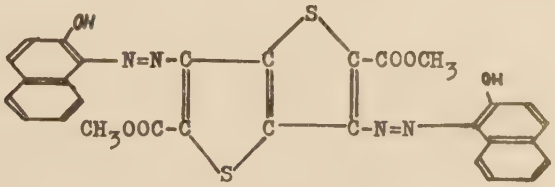
Diazotierung von 4,4'-Diamino-5,5'-dicarbomethoxy (thiopheno-2',3' : 3,2-thiophen) (XXX).

Die Diazotierung dieses von Pfeiffer erhaltenen Thiophthens bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Das Standardverfahren, Diazotieren in wässriger Salzsäure, ist hier nicht anwendbar, da das Diaminothiophthen eine so schwache Base ist, daß das Salz im wässrigen Medium vollständig hydrolisiert, der Gebrauch von wässrigen Säuren für die Diazotierung scheidet daher aus. Ebensowenig kann man wegen der Unlöslichkeit des Thiophthens die Diazotierung mit Amylnitrit in ätherischer Lösung oder mit Natriumnitrit in Eisessig vornehmen. Als Reaktionsmedium bleibt also nur noch konzentrierte Schwefelsäure, in der mit der berechneten Menge Nitrosylschwefelsäure diazotiert wird. Aber auch mit dieser Methode waren die Ergebnisse noch sehr unbefriedigend. Die besten Resultate erzielten wir mit einer Vorschrift von C.M. Schoutissen [38], der gefunden hatte, daß die Diazotierung mit Nitrosylschwefelsäure in konzentrierter Schwefelsäure durch Zugabe von Phosphorsäure erheblich erleichtert wird. Diese Beobachtung fanden wir bei unseren Versuchen bestätigt, nach der Zugabe von Phosphorsäure wurde das Diaminothiophthen vollständig diazotiert, erkennbar daran, daß ein Tropfen des Reaktionsgemisches mit Eiswasser eine klare gelbe Lösung ergibt. Der Grund wird darin gesehen, daß die Nitrosylschwefelsäure in

konzentrierter Schwefelsäure nur in ungenügendem Maße salpetrige Säure abgibt, durch Zugabe einer anderen Säure wird die Dissoziation erhöht.

Weitere Schwierigkeiten, die sich vor allem beim Kuppeln bemerkbar machen, ergeben sich aus der außerordentlich großen Zersetzlichkeit des Diazoniumsalzes. In der klaren Lösung, die man mit Eiswasser erhält, zersetzt es sich bereits nach wenigen Sekunden unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung dunkelgefärbter Flocken, eine Reduktion des Diazoniumsalzes mit unterphosphoriger Säure ist daher unmöglich. Wegen dieser Zersetzlichkeit muß man daher beim Kuppeln auch sehr sorgfältig darauf achten, daß die Temperatur nicht über 5° steigt, die Diazoniumsalzlösung darf dabei nur sehr langsam eingetropft werden.

Beachtet man diese Bedingungen beim Kuppeln mit β-Naphthol, so erhält man in 77%iger Ausbeute das Na-salz des Azofarbstoffes (XXX). Zur Gewinnung der freien Hydroxyverbindung



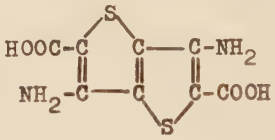
(XXX)

wird das Salz in konz. H_2SO_4 gelöst und aus der tiefblauen Lösung mit Wasser ausgefällt. Bei der Umkristallisation aus Pyridin erhält man die reine Verbindung als dunkelrotes Pulver, das keinen Schmelzpunkt bis 320° hat.

Verseifung des 4,4'-Diamino-5,5'-dicarbomethoxy-(thiopheno-2',3' : 3,2-thiophens).

Die Estergruppe wird verseift durch mehrstündiges Kochen mit 10%iger Natronlauge. Man erhält in fast quantitativer Aus-

beute 4,4'-Diamino-5,5'-dicarboxy-(thiopheno 2',3' : 3,2-thiophen).

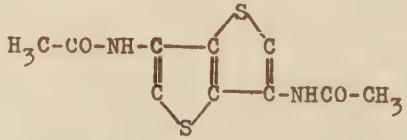


(XXXI)

Mit Mineralsäuren gelingt die Verseifung auch nach stundenlangem Kochen nicht. Die Verbindung ist unlöslich in niedrigsiedenden Solventien. Wir reinigten sie durch Lösen in Dimethylformamid und Ausfällen mit Methanol. Dabei wurde ein gelbes Kristallpulver erhalten, das sich bei längerem Stehen oberflächlich grün färbt.

Bei der Diazotierung dieser Verbindung und Kupplung mit β-Naphthol wird analog wie beim Ester verfahren. Man erhält in 53%iger Ausbeute 4,4'-Di-azonaphthol-5,5'-dicarboxy-(thiopheno-2',3' : 3,2-thiophen) (XXXII) als rotes Pulver, das keinen Schmelzpunkt bis 320° hat.

Bereits beim Erwärmen des Thiophthens (XXXI) mit Pyridin auf dem Wasserbad findet Decarboxylierung statt. Man erhält 4,4'-Diamino-(thiopheno 2',3' : 3,2-thiophen) als schwarzbraunen Niederschlag, der von der gleichfarbigen Pyridinlösung abfiltriert wird. Die Substanz ist unlöslich in siedenden Dimethylformamid, Pyridin und Anilin. Wahrscheinlich tritt beim Aufkochen in diesen hochsiedenden Lösungsmitteln Polymerisation ein, denn aufgrund ihrer Struktur müßte die Verbindung ähnliche Löslichkeitseigenschaften haben wie die Ausgangssubstanz. Diese Annahme wird bekräftigt durch das Verhalten der chemisch stabileren Acetylverbindung (XXXIV).



die man durch Aufkochen des Niederschlags mit Acetanhydrid erhält. Die reine Verbindung kristallisiert aus Dimethylformamid-Eisessig in kleinen, farblosen Kristallen.

Experimenteller Teil

N-Phenylformimidoäthylester.

In einem 1l - Zweihalskolben, der mit einer Siedekapillare und einer Vigreuxkolonne versehen ist, werden 186 g (2,0 Mol) Anilin, 444 g (3,0 Mol) o-Ameisensäuretriäthylester und 5 g Anilinhydrochlorid im Ölbad allmählich auf 130° erhitzt. Der bei der Reaktion abspaltende Alkohol wird abdestilliert, die theoretische Menge (230 ml) geht in 4 - 5 Stunden über. Das Reaktionsgemisch läßt man dann wieder erkalten und legt ein gebrochenes Wasserstrahlvakuum von 40 mm an. Nach der Destillation des nicht umgesetzten o-Ameisensäureesters bei 65°/ 40 mm verringert man den Druck auf 12 mm und destilliert den N-Phenylformimidoäthylester bei 96°. Man erhält 240 g, das sind 80% der theoretischen Ausbeute. Der Destillationsrückstand besteht hauptsächlich aus NN'-Diphenylformamidin. Der Imidoester ist in einer braunen Schlifflasche wochenlang haltbar.

Dianil des Cyanmalondialdehyds (1-Anilino-2-cyano-3-phenylimino-propen-(1)). (I)

a) Kondensation mit Kalium.

Ansatz: 15,6 g (0,4 Mol) Kalium
60 g (0,4 Mol) N-Phenylformimidoäthylester
16,2 g (0,4 Mol) Acetonitril
140 ml Benzol

15,6 g Kalium werden unter Benzol mit einer Schere in kleine Stückchen geschnitten. Es empfiehlt sich wegen der großen Feuergefährlichkeit, dabei unter einer Stickstoffdusche zu arbeiten. Die Kaliumstückchen werden mit dem Benzol in einen 500 ml-Dreihalskolben gebracht, der mit Rührer, Tropf-

trichter und Rückflußkühler versehen ist und vorher mit Stickstoff ausgeblasen wurde. Auf Tropftrichter und Rückflußkühler setzt man mit Kaliumhydroxyd gefüllte Trockenröhrchen. Bei vorsichtigem Rühren und ohne Kühlung wird dann das Gemisch aus Imidoester, Acetonitril und 1 ml absolutem Alkohol sehr langsam eingetropft. Sobald eine Erwärmung festzustellen ist, hört man mit dem Eintropfen auf. Sollte innerhalb einer Stunde der Kolben wieder erkalten, wird das Eintropfen fortgesetzt. Im allgemeinen erwärmt sich der Kolben aber immer stärker und Wasserstoffentwicklung setzt ein, die sehr stürmisch werden kann, der Kolbeninhalt färbt sich dabei rot. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung wird weiter eingetropft. Nach Zugabe des gesamten Reaktionsgemisches rührt man noch eine Stunde bei Raumtemperatur und erhitzt dann über Nacht mit dem Ölbad konstant auf 120°. Am andern Morgen wird bei Außenkühlung mit Eiswasser mit 24 g Eisessig neutralisiert. Der neutrale Kolbeninhalt wird mit Wasser durchgerührt und die erhaltene dunkelbraune benzolische Lösung mit Wasser, verdünnter Natriumbicarbonatlösung und wieder mit Wasser ausgeschüttelt. Eventuell ausgefallenes Cyanmalondialdehyd-dianil saugt man ab. Die benzolische Lösung wird nach dem Trocknen über Na-sulfat auf dem Wasserbad eingeengt. Den Rückstand kühlt man einige Stunden mit Eis, wobei die Hauptmenge des Dianils auskristallisiert, das abgesaugt wird. Aus dem Filtrat kann man noch eine kleine Menge des Dianils erhalten, wenn man es längere Zeit mit kaltem Wasser durchschüttelt.

Man erhält insgesamt 39 g gelbbraunes Rohprodukt, das sind 79% der theoretischen Ausbeute bezogen auf N-Phenylformimidoester. Die Substanz muß gleich aus Benzol-Petroläther umkristallisiert werden, da sie sich im unreinen Zustand schnell dunkel färbt. Rein erhält man die Verbindung nach wiederholtem Umkristallisieren in Form gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 132°.

b) Kondensation mit Na-äthylat.

Ansatz: 16,2 g (0,4 Mol) Acetonitril
9,3 g (0,4 Mol) Natrium
6o g (0,4 Mol) N-Phenylformimidoester
6o ml abs. Alkohol

Im Reaktionsgefäß, einem 25o ml Dreihalskolben, wird eine Natriumäthylatlösung aus den oben angegebenen Mengen an Natrium und Alkohol bereitet. Zur Gewinnung des äthanolfreien Äthylats wird der Alkohol bei Normaldruck abdestilliert und anschließend an der Wasserstrahlpumpe zwei Stunden auf 17o° erhitzt. Dem so gewonnenen Na-äthylat wird das Gemisch aus Acetonitril und Imidoester zugegeben. Der Kolben wird dann mit aufgesetztem Rückflußkühler auf 16o° erhitzt. Nach einiger Zeit spaltet sich Alkohol ab, der gleich abdestilliert wird, und das Reaktionsgemisch verändert sich in eine homogene, braune Masse. Die Temperatur wird über Nacht auf 16o° gehalten. Anschließend läßt man erkalten und rührt die Masse im Kolben mit 8o ml Benzol durch. In der erhaltenen dunkelbraunen Lösung sind Brocken von Na-äthylat verteilt, die bei der Neutralisation mit verdünnter Essigsäure aufgelöst werden. Bei der Neutralisation wird der Kolben mit Eiswasser gekühlt. Die benzolische Schicht wird zweimal mit Wasser durchgeschüttelt und anschließend mit wasserfreier Soda getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Benzols erhaltene schwarzbraune Rückstand wird mit Eis gekühlt und vom ausgefallenen Dianil abgesaugt, das mit wenig Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Die Ausbeute an gelbbraunem Rohprodukt beträgt 15 g (31%).

4,749 mg Substanz 13,565 mg CO_2, 2,31o mg H_2O
4,236 mg Substanz 0,647 cc N_2, 23°/733 mm

$C_{16}H_{13}N_3$ (247,31) Ber.: C: 77,8o %, H: 5,31 %, N: 17,o1 %
Gef.: C: 77,95 %, H: 5,45 %, N: 17,o1 %

ω-Phenylimino-propiophenon (ω-Anilinomethylen-acetophenon) (II).

Ansatz: 24 g (0,2 Mol) Acetophenon
45 g (0,3 Mol) N-Phenylformimidoester
4,6g (0,2 Mol) Natrium
100 ml absolutes Benzol

In einem 250 ml - Dreihalskolben wird Natriumdraht in absolutes Benzol eingepreßt. Dann versieht man den Kolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer und läßt bei Raumtemperatur das Gemisch aus Acetophenon, Imidoester und 1 ml absolutem Alkohol zutropfen. Der Kolbeninhalt färbt sich dabei rot, es ist aber weder Wasserstoffentwicklung noch eine Erwärmung festzustellen. Anschließend wird mit dem Olbad langsam auf 100° erhitzt. Dabei setzt Gasentwicklung ein und ein gelber Niederschlag fällt aus. Man erhitzt zwei Stunden auf dem Wasserbad bei ständigem Rühren und läßt dann über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Am andern Morgen neutralisiert man mit 12 g Eisessig, rührt mit Wasser durch, schüttelt die rotbraune benzolische Lösung mit Wasser, verdünnter Bicarbonatlösung und wieder mit Wasser, saugt den abgeschiedenen Niederschlag ab, trocknet das Filtrat über Na-sulfat und entfernt das Benzol auf dem Wasserbad. Der Rückstand kristallisiert beim Stehen in der Kälte. Es wird abgesaugt, mit kaltem Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Man erhält 34 g gelbes Rohprodukt, das sind 77 % der theoretischen Ausbeute.

Nach viermaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man die reine Verbindung in zitronengelben Blättchen vom Schmelzpunkt 139°.

4,587 mg Substanz 13,555 mg CO_2, 2,400 mg H_2O
3,083 mg Substanz 0,188 cc N_2, 29°/ 709 mm

$C_{15}H_{13}ON$ Ber.: C: 80,67 %, H: 5,87 %, N: 6,27 %
(223,28) Gef.: C: 80,67 %, H: 5,86 %, N: 6,42 %

α-Styryl-malondialdehyd-dianil. (III)

Ansatz: 26,8 g (0,2 Mol) Phenylaceton
45 g (0,3 Mol) N-Phenylformimidoäthylester
7,8 g (0,2 Mol) Kalium
6o ml absolutes Benzol

Beim Eintropfen des Gemisches aus Phenylaceton, Imidoester und 1 ml absolutem Alkohol zu dem in Benzol verteilten, kleingeschnittenen Kalium erwärmt sich der Kolbeninhalt so stark, daß das Kalium zu kleinen Kügelchen schmilzt, das Reaktionsgemisch färbt sich dabei dunkel. Im Gegensatz zu den anderen Imidoesterkondensationen tritt keine Gasentwicklung auf. Nach dem Eintropfen wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann über Nacht konstant auf 12o° erhitzt. Der Kolbeninhalt wird mit 24 g Eisessig und nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Bicarbonatlösung vom Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad eingeengt, beim Erkalten kristallisiert daraus die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, insgesamt erhält man 22 g einer intensiv gelben Substanz (42 % der Theorie). Die reine Verbindung gewinnt man durch Umkristallisation aus Alkohol in gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 13o-1°.

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol, mit DNP-Lösung ergibt sie weder in der Kälte noch beim Erwärmen eine Reaktion, auch die Eisen-(III)-chloridreaktion fällt negativ aus, Bromwasser wird entfärbt.

4,329 mg Substanz 13, 455 mg CO_2, 2,419 mg H_2O
3,14o mg Substanz 0, 247 cc N_2, 24°/ 722 mm

$C_{23}H_{2o}N_2$ (276,25) Ber.: C: 85,15 %, H: 6,21 %, N: 8,64 %
Gef.: C: 84,82 %, H: 6,25 %, N: 8,59 %

β-Phenylimino-α-phenyl-propionsäurenitril (α-Phenyl-α-cyano-acetaldehydanil, β-Anilino-α-phenyl-acrylsäurenitril) (IV).

Ansatz: 22,5 g (0,15 Mol) N-Phenylformimidoäthylester
17,6 g (0,15 Mol) Benzylcyanid
3,5 g (0,15 Mol) Natrium
5o ml absoluter Alkohol

In einem 25o ml - Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler werden zu dem Gemisch aus Imidoester und Benzylcyanid unter Rühren 5o ml Na-äthylatlösung, hergestellt aus 3,5 g Natrium und 5o ml absolutem Alkohol, eingetropft. Die Lösung färbt sich schwach gelb, eine Wärmeentwicklung ist nicht festzustellen. Nach Zugabe der Äthylatlösung wird noch 1/2 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbad gerückflußt, wobei die Lösung sich dunkelbraun färbt. Das wieder erkaltete Reaktionsgemisch wird bei Außenkühlung des Kolbens mit 9 g Eisessig neutralisiert und das dabei ausgefallene Natriumacetat durch Verrühren mit Wasser herausgelöst. Die mit Wasser nicht mischbare Schicht nimmt man mit Benzol auf und schüttelt zweimal mit Wasser, verdünnter Bicarbonatlösung und wieder mit Wasser aus. Beim Einengen der über Na-sulfat getrockneten benzolischen Lösung bleibt ein dunkelbraunes viskoses Öl zurück, das im Kühlschrank erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit wenig Äther nach und trocknet im Exsiccator. Die Ausbeute an bräunlichem Rohprodukt beträgt 21 g, das sind 7o % der Theorie. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man gelbliche Nadeln, die bei 157° schmelzen.

4, 173 mg Substanz. 12,463 mg CO_2, 2,071 mg H_2O

$C_{15}H_{12}N_2$ (220,28)
Ber.: C: 81,79 %, H: 5,50 %
Gef.: C: 81,51 %, H: 5,55 %

DNP des α-Phenyl-α-cyano-acetaldehyds (V).

In der Kälte reagiert eine alkoholische Lösung des Anils nicht mit schwefelsaurer DNP-Lösung, erst nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad bildet sich das Dinitrophenylhydrazon, das beim Erkalten aus der äthanolischen Lösung kristallisiert. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol erhält man die reine Verbindung in braunen Nadeln vom Schmelzpunkt 189°.

4,298 mg Substanz 8,670 mg CO_2, 1,367 mg H_2O

$C_{15}H_{11}O_4N_5$ (325,29) Ber.: C: 55,38%, H: 3,41 %
Gef.: C: 55,31 %, H: 3,57 %

2-Phenyliminomethyl-cyclohexanon (1) (2-Anilinomethylen-cyclohexanon-(1)) (VI).

Ansatz: 20 g (0,2 Mol) Cyclohexanon
7,8g (0,2 Mol) Kalium
45 g (0,3 Mol) N-Phenylformimidoester
80 ml absolutes Benzol

Das Gemisch aus Cyclohexanon, Imidoester und 1 ml Alkohol wird langsam unter Rühren zu dem in Benzol verteilten Kalium getropft. Der Kolbeninhalt färbt sich bereits nach den ersten Tropfen gelb, die Farbe wird bei weiterem Eintropfen immer dunkler. Nachdem etwa ein Viertel des Gemisches zugegeben worden ist, tritt schwache Erwärmung ein, daraufhin wird das Eintropfen sofort unterbrochen. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich bei ständigem Rühren immer stärker, bis schließlich unter heftigem Aufschäumen lebhafte Wasserstoffentwicklung einsetzt. Nach dem Abklingen der Reaktion wird weiter eingetropft und noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Kolben über Nacht auf 120°

gehalten. Am anderen Morgen wird mit 12 g Eisessig neutralisiert. Die benzolische Schicht wird mit Wasser, Bicarbonatlösung und wieder mit Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen über Natriumsulfat auf dem Wasserbad eingeengt. Beim Absaugen des Rückstands erhält man 36 g einer gelben pastösen Masse (89 % der Theorie), die sich aus wenig Alkohol umkristallisieren läßt und große, gelbgrüne Kristalle vom Schmelzpunkt 154° ergibt.

5,015 mg Substanz — 14,265 mg CO_2, 3,340 mg H_2O
3,090 mg Substanz — 0,203 cc N_2 20°/721 mm

$C_{13}H_{15}ON$ (201,26) — Ber.: C: 77,58 %, H: 7,51 %, N: 6,96 %
Gef.: C: 77,63 %, H: 7,45 %, N: 7,07 %

2-Phenyliminomethyl-5-cyclopentyliden-cyclopentanon (1) (VII).

Ansatz: 16,8 g (0,2 Mol) Cyclopentanon
45 g (0,3 Mol) N-Phenylformimidoester
7,8 g (0,2 Mol) Kalium
80 ml absolutes Benzol

Die Kondensation des Cyclopentanons mit dem Imidoester erfolgt in der gleichen Weise wie die des Cyclohexanons. Nach dem Ausschütteln der benzolischen Schicht mit Wasser fällt bereits die Hauptmenge der Phenyliminoverbindung aus, die nach dem Waschen mit wenig Benzol im Exsiccator getrocknet wird. Einige Gramm können noch durch Einengen des Filtrats gewonnen werden. Insgesamt erhält man 21 g einer gelbbraunen Substanz, das sind 82 % der theoretischen Ausbeute bezogen auf Cyclopentanon. Aus Alkohol kristallisiert die Substanz in gelben Kristallen, die auch nach viermaligem Umkristallisieren keinen scharfen Schmelzpunkt haben. Erst nach abwechselndem Umkristallisieren aus Alkohol und Toluol-Ligroin erhält man die reine Verbindung vom Schmelzpunkt 161°.

4,671 mg Substanz 13,773 mg CO_2, 3,111 mg H_2O
4,618 mg Substanz 0,226 cc N_2 23°/ 741 mm

$C_{17}H_{19}ON$ Ber.: C: 80,57 %, H: 7,56 %, N: 5,53 %
(253,33) Gef.: C: 80,47 %, H: 7,45 %, N: 5,50 %

Phenyliminomethyl-dihydroresorcin, Anilinomethylen-dihydroresorcin (VIII).

11 g (0,1 Mol) Dihydroresorcin und 14,9 g (0,1 Mol) N-Phenylformimidoäthylester werden in einer kleinen Destillationsapparatur erhitzt. Bei 100° beginnt die Kondensation unter Abspaltung von Alkohol. Es wird 1 Stunde auf 120° erhitzt, wobei 5 ml Alkohol übergehen. Anschließend wird mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert, um die letzten Reste Alkohol zu entfernen. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten vollständig zu braunen Kristallen. Aus Benzol-Ligroin umkristallisiert erhält man braune Kristalle vom Schmelzpunkt 123-4°. Ausbeute: 21,5 g (100 % der Theorie).

4,745 mg Substanz 12,657 mg CO_2, 2,660 mg H_2O

$C_{13}H_{13}O_2N$ Ber.: C: 72,54 %, H: 6,09 %
(215,24) Gef.: C: 72,80 %, H: 6,27 %

β-Phenylimino-α-cyan-propionsäureäthylester (β-Anilino-α-cyan-acrylsäureäthylester) (IX).

Beim Erhitzen von 29,8 g (0,2 Mol) N-Phenylformimidoäthylester mit 22,6 g (0,2 Mol) Cyanessigsäureäthylester spaltet sich ab 110° Alkohol ab, der bei einer Ölbadtemperatur von 140° über eine kleine Kolonne abdestilliert wird. Im Laufe einer Stunde gehen 8,5 g Alkohol über (theoretische Menge 9,2 g). Der Destillationsrückstand ist nur schwach gelb ge-

färbt und kristallisiert beim Erkalten vollständig. Die Ausbeute beträgt 43 g, das entspricht der theoretischen Ausbeute. Die reine Verbindung fällt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 115-116° an.

4,481 mg Substanz 10,927 mg CO_2, 2,282 mg H_2O
2,983 mg Substanz 0,359 cc N_2 25°/ 729 mm

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ (216,24) Ber.: C: 66,65 %, H: 5,60 %, N: 12,96 %
Gef.: C: 66,55 %, H: 5,69 %, N: 13,05 %

α-Phenyliminomethyl-acetylaceton, α-Anilino-methylen-acetylaceton (X).

Beim Erhitzen von 14,9 g N-Phenylformimidoäthylester mit 10g (0,1 Mol) Acetylaceton wird ab 135° Alkohol abgespalten, der bei 150-160° Ölbadtemperatur über eine Kolonne abdestilliert wird. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu bräunlichen Kristallen, die abgesaugt und getrocknet 18 g Phenyliminomethylaceton ergeben (88 % der theor. Ausbeute).

Die reine Verbindung erhält man bei zweimaliger Umkristallisation aus Ligroin in Form zentimeterlanger, farbloser Nadeln, die bei 90° schmelzen.

4,505 mg Substanz 11, 750 mg CO_2, 2,530 mg H_2O
2,977 mg Substanz 0,196 cc N_2, 29°/729 mm

$C_{12}H_{13}NO_2$ (203,24) Ber.: C: 70,93 %, H: 6,46 %, N: 6,89 %
Gef.: C: 71,18 %, H: 6,29 %, N: 7,14 %

Phenyliminomethyl-acetessigsäure-äthylester, Anilinomethylen-acetessigsäureäthylester (XI).

22,5 g (0,15 Mol) N-Phenylformimidoäthylester und 19,5 g (0,15 Mol) Acetessigester werden in einem Kölbchen mit aufgesetzter Kolonne auf dem Ölbad allmählich erhitzt. Die Alkoholabspaltung beginnt ab 175° und wird durch zweistündiges Erhitzen auf 180° zu Ende geführt. Anschließend wird mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und die nicht umgesetzten Ausgangssubstanzen werden abdestilliert. Der entstandene Phenyliminomethylacetessigester geht an der Ölpumpe bei 148°-50°/0,2 mm als gelbes Öl über, das im Kühlschrank erstarrt. Aus viel Petroläther umkristallisiert erhält man gelbe Plättchen, die bei 46° schmelzen. Ausbeute 23 g (65 % d. Theorie).

4,613 mg Substanz · 11,360 mg CO_2, 2,790 mg H_2O

$C_{13}H_{15}O_3N$	Ber.:	66,99 % C, 6,48 % H
(233,27)	Gef.:	67,21 % C, 6,76 % H

Phenyliminomethyl-malonsäurediäthylester, Anilinomethylen-malonsäurediäthylester (XII).

Ein Gemisch aus 29,8 g (0,2 Mol) N-Phenylformimidoäthylester und 32 g (0,2 Mol) Malonsäurediäthylester wird langsam erhitzt. Im Laufe von vier Stunden destillieren bei 190-200° Ölbadtemperatur 9,5 ml Alkohol über eine kleine Kolonne. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch erkalten und erhält bei der Destillation an der Ölpumpe 1-2 ml nichtumgesetzte Ausgangsstoffe. Der Destillationsrückstand wird in den Kühlschrank gestellt, wo die Phenyliminomethylverbindung nach längerem Stehen auskristallisiert. Der Kristallbrei wird auf einer vorgekühlten Nutsche abgesaugt und man erhält 37 g schwach gelbes Rohprodukt (71 % d. theor. Ausbeute). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther erhält man

farblose Tafeln, die bei 48° schmelzen.

4,494 mg Substanz, 10,550 mg CO_2, 2,590 mg H_2O

$C_{14}H_{17}NO_4$ (263,29) Ber.: C: 63,86 %, H: 6,51 %
Gef.: C: 64,07 %, H: 6,45 %

1-Phenyl-4 cyano-pyrazol (XIII).

Zu einer Lösung von 0,5 g (0,002 Mol) Cyanmalondialdehyd-dianil in 4 ml Eisessig gibt man 0,2 g Phenylhydrazin und kocht kurz auf. Man erhält eine dunkelbraune Lösung, die man einige Stunden bei Raumtemperatur stehen läßt und dann wieder kurz aufkocht. Das Pyrazol wird aus der erkalteten Lösung mit wenig Wasser ausgefällt, bei Zugabe von zuviel Wasser fällt ein Öl an, das sich nur schwierig aufarbeiten läßt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute : 0,3 g (85 % der Theorie). Die reine Verbindung kristallisiert aus wässrigem Alkohol in weißen Stäbchen vom Schmelzpunkt 94°.

4,930 mg Substanz 12,800 mg CO_2, 1,730 mg H_2O
3,324 mg Substanz 0,766 ml N_2, 30°/728 mm

$C_{10}H_7N_3$ (169,19) Ber.: C: 70,99 %, H: 4,18 %, N: 24,84 %,
Gef.: C: 70,87 %, H: 3,93 %, N: 24,87 %,

Cyanmalondialdehyd-monoanil (XIV).

Zur Verseifung wird 1 g des Dianils mit 8 ml Wasser, dem 0,4 ml konz. Salzsäure zugesetzt sind, kurz aufgekocht. Das Dianil löst sich auf und Farbaufhellung ist zu beobachten. Beim Erkalten kristallisiert das Monoanil in Form bräun-

licher Nadeln aus. Die reine Verbindung mit dem Schmelzpunkt 189° erhält man nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol.

4,792 mg Substanz 12,250 mg CO_2, 2,060 mg H_2O
3,092 mg Substanz 0,462 ml N_2 27°/718 mm

$C_{10}H_8N_2O$ (172,18) Ber.: C: 69,75 %, H: 4,68 %, N: 16,27 %
Gef.: C: 69,80 %, H: 4,81 %, N: 16,07 %

Cyanmalondialdehyddianil-hydrochlorid (XV).

1,5 g des Dianils werden in einem Gemisch aus 40 ml Äther und 15 ml Benzol gelöst. In diese Lösung wird unter Eiskühlung trockenes HCl-Gas eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit setzt sich ein intensiv gelber Niederschlag ab, der nach der Sättigung der Lösung mit HCl abgesaugt wird. Das Hydrochlorid läßt sich aus Eisessig umkristallisieren, man erhält gelbe Nadeln, die von 195 - 206° schmelzen.

9,402 mg Substanz, 4,220 AgCl

$C_{16}H_{14}N_4Cl$ (283,77) Ber.: Cl: 12,43 %
Gef.: Cl: 11,10 %

β-(3-Hydroxy-thionaphthenyl-2-)-α-cyano-acrolein-anil (XVI).

1 g (0,004 Mol) Cyanmalondialdehyd-dianil und 0,6 g 3-Hydroxythionaphthen werden in 60 ml Alkohol gelöst. Die nicht ganz klare Lösung wird filtriert und eine Stunde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Die Kondensation setzt sehr schnell ein unter Abscheidung von rotbraunen Kristallen. Die Ausbeute von 1,2 g entspricht der Theorie. Die Kristalle sind weder in kochendem Wasser, noch in niedrigsiedenden

Solventien löslich. Gereinigt wird die Substanz durch wiederholtes Umfällen aus Dimethylformamid mit Alkohol. Man erhält zinnoberrote, golden glitzernde Kristalle, die unter Zersetzung von 256-8° schmelzen. Der Farbstoff läßt sich mit Natriumdithionit verküpen.

4,336 mg Substanz, 11,235 mg CO_2, 1,580 mg H_2O

$C_{18}H_{12}ON_2S$ (304,38) Ber.: C: 71,01 %, H: 3,98 %
Gef.: C: 70,75 %, H: 4,07 %

1,5-Di-chinolinjodäthylat-3-cyano-pentadien-1,4 (XVII).

1 g (0,004 Mol) Cyanmalondialdehyd-dianil und 2,4 g Chinaldinjodäthylat werden in 40 ml Alkohol gelöst. Die Lösung wird filtriert und zur Farbstoffbildung eine Stunde auf dem Wasserbad gerückflußt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag von der dunkelgrünen Lösung abgesaugt. Man erhält 2,1 g schwarze Kristalle, das entspricht 79 % der theoretischen Ausbeute. Die reine Verbindung gewinnt man durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol in schwarzen Stäbchen mit einem grünlichen Schimmer, die bei 230° schmelzen.

4,780 mg Substanz 8,890 mg CO_2, 1,810 mg H_2O

$C_{28}H_{27}N_3J_2$ (659,46) Ber.: C: 50,99 %, H: 4,13 %
Gef.: C: 50,75 %, H: 4,21 %

1,3-Di(3-methyl-1-phenyl-pyrazolon (5)-yliden-4)-2-cyano-propan, β,β'-Di-(3-methyl-1-phenyl-pyrazolon (5)-yliden-4)-isobuttersäurenitril (XVIII).

1 g (0,004 Mol) Cyanmalondialdehyd-dianil und 1,4 g (0,008 Mol) 3-Methyl-1-Phenyl-pyrazolon (5) werden in 4o ml Alko-

hol gelöst. Die Lösung wird filtriert und eine Stunde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Man läßt erkalten und saugt von den abgeschiedenen Kristallen ab. Die Ausbeute beträgt 1 g, das sind 63% der theoretischen Ausbeute. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 180°.

4,876 mg Substanz, 12,575 mg CO_2, 2,205 mg H_2O

$C_{24}H_{19}N_5O_2$ Ber.: C: 70,40 %, H: 4,68 %
(409,46) Gef.: C: 70,40 %, H: 5,0 %

2-Hydroxy-3,5-dicyano-4-anilino-dihydropyridin (XIX).

14 g (0,056 Mol) Cyanmalondialdehyd-dianil werden mit 6 g Cyanacetamid und 7 ml Piperidin in 55 ml 96%igem Alkohol etwa drei Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Dann läßt man die dunkelbraune Lösung über Nacht stehen, wobei das Dihydropyridin in gelben Kristallen ausfällt, die man absaugt und mit wenig kaltem Alkohol wäscht. Die Ausbeute beträgt 12 g, das sind 94 % der Theorie. Aus Alkohol nach dem Klären mit Aktivkohle kristallisierte das Dihydropyridin in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 231-2°.

4,142 mg Substanz, 9,968 mg CO_2, 1,578 mg H_2O

$C_{13}H_{10}N_4O$ Ber.: C: 65,53 %, H: 4,23 %
(238,25) Gef.: C: 65,68 %, H: 4,26 %

2-Hydroxy-3,5-dicarboxy-4-anilino-dihydropyridin (XX).

4,7 g (0,02 Mol) 2-Hydroxy-3,5-dicyano-4-anilino-dihydropyridin werden mit verdünnter Natronlauge aus 0,8 g Ätz-

natron und 20 ml Wasser fünf Stunden gerückflußt, anschließend läßt man die nicht ganz klare, braune Lösung über Nacht stehen. Am anderen Morgen wird abfiltriert und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Die Dicarbonsäure wird mit 2 ml konz. Salzsäure ausgefällt, man erhält einen gelben Niederschlag, der nach Waschen mit Wasser im Exsiccator getrocknet wird. Ausbeute: 5,4 g, das entspricht der theoretischen Ausbeute. Die Substanz ist in kochendem Wasser löslich, die Lösung zeigt eine intensiv blaue Fluoreszens, leicht löslich in Eisessig und kalter Sodalösung, in kaltem Alkohol ist sie nur schwer löslich. Aus verdünntem Alkohol erhält man ein gelbes Kristallpulver, das von 283-5° schmilzt.

4,359 mg Substanz, 9,089 mg CO_2, 1,608 mg H_2O

$C_{13}H_{12}N_2O_5$ (276,26) Ber.: C: 56,52 %, H: 4,38 %
Gef.: C: 56,77 %, H: 4,11 %

2-Hydroxy-3,5-diamido-4-anilino-dihydropyridin (XXI).

1 g (0,004 Mol) des Dihydropyridins (XIX) werden mit 9 ml konz. Schwefelsäure zwei Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Unter guter Kühlung wird die Lösung anschließend in mit Eis versetzten konz. wässrigen Ammoniak eingetropft. Das Diamid fällt in 80%iger Ausbeute als gelber Niederschlag aus. Es wird aus wässrigem Alkohol umkristallisiert, man erhält gelbe, amorphe Flocken, die sich nach einigen Stunden in kleine Kristalle vom Schmelzpunkt 245-7° umwandeln.

3,048 mg Substanz, 0,564 cc N_2, 27°/721 mm, 0,018 mg Rückstand

$C_{13}H_{14}N_4O_3$ (274,28) Ber.: 20,43 % N
Gef.: 20,16 % N (Rückstand abgezogen).

2-Amino-4-methyl-5-acetyl-pyrimidin (XXII).

Eine Lösung von 1 g (0,005 Mol) Phenyliminomethyl-acetylaceton und 0,4 g (0,0025 Mol) Guanidincarbonat in 20 ml Alkohol wird vier Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt und dann noch heiß filtriert. Aus dem Filtrat kristallisieren beim Erkalten 0,55 g (73 % d. theor. Ausbeute) 2-Amino-4-methyl-5-acetyl-pyrimidin aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man die reine Verbindung in Plättchen, die ab 150° sublimieren und bei 227° schmelzen.

4,721 mg Substanz, 9,600 mg CO_2, 2,630 mg H_2O
2,416 mg Substanz, 0,613 cc N_2, 27°/ 726 mm

$C_7H_9N_3O$ Ber.: C: 55,62 %, H: 6,00 %, N: 27,80 %
(151,17) Gef.: C: 55,50 %, H: 6,24 %, N: 27,58 %

2,4-Bis-(2,4-dinitro-phenylhydrazon)-3-phenyliminomethyl-pentan (XXIII).

Eine konzentrierte, alkoholische Lösung von Phenyliminomethyl-acetylaceton wird bei Raumtemperatur mit schwefelsaurer, alkoholischer DNP-Lösung versetzt. Der sich nach kurzem Stehen bildende Niederschlag wird abgesaugt und zweimal aus Nitrobenzol-Alkohol umkristallisiert. Man erhält orangerote Nädelchen, die bei 258° schmelzen.

1,454 mg Substanz, 0,303 ml N_2, 30°/728 mm, 0,024 mg Rstd.

$C_{24}H_{21}O_8N_9$ Ber.: N: 22,37 %
(563,50) Gef.: N: 22,47 %

Triazin des Phenyliminomethylacetylaceton (XXIV).

1 g (0,005 Mol) Phenyliminomethyl-acetylaceton und 1 g Hydrazinhydrat werden in einem Gemisch aus 8 ml Alkohol und 2 ml Eisessig gelöst. Beim Aufkochen dieser Lösung setzt die Reaktion ein unter Abscheidung eines gelben Niederschlags, der unlöslich ist in kochendem Wasser und niedrigsiedenden Solventien. Die reine Verbindung gewinnt man durch Umkristallisieren aus DMF-Wasser in gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 377°.

4,573 mg Substanz, 9,835 mg CO_2, 2,730 mg H_2O
2,387 mg Substanz, 0,734 cc N_2, 26°/746 mm

$C_{12}H_{16}N_6$ (244,31) Ber.: C: 58,99 %, H: 6,60 %, N: 34,42 %
Gef.: C: 58,69 %, H: 6,68 %, N: 34,46 %

Pyrazol aus α-Phenyliminomethyl-acetylaceton (XXV).

Eine Lösung von 0,8 g (0,004 Mol) Phenyliminomethylacetylaceton und 0,5 g Phenylhydrazin in 10 ml Alkohol wird kurz aufgekocht und dann einige Stunden stehen gelassen. Beim Versetzen dieser Lösung mit wenig Wasser wird ein braunes Öl abgeschieden, das nach längerem Stehen kristallin wird. Die Kristalle werden abgesaugt, man erhält eine Ausbeute von 0,8 g (69 % der Theorie).

Dreimaliges Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol ergibt bräunliche Nadeln, die von 135-165° schmelzen.

4,583 mg Substanz, 12,515 mg CO_2, 2,580 mg H_2O
3,162 mg Substanz, 0,560 cc N_2, 30°/728 mm

$C_{18}H_{18}N_4$ (290,36) Ber.: C: 74,46 %, H: 6,25 %, N: 19,30 %
Gef.: C: 74,51 %, H: 6,30 %, N: 19,12 %

2-Phenyl-4-cyclopentyliden-cyclopenta-[c]-pyrazol (XXVI).

Eine Lösung von 0,5 g (0,002 Mol) 2-Phenyliminomethyl-5-cyclopentyliden-cyclopentanon-(1) (VII) und 0,2 g Phenylhydrazin in wenig Eisessig wird kurz aufgekocht und dann drei Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wird wieder aufgekocht und das gebildete Pyrazol aus der erkalteten Lösung mit einigen Tropfen Wasser ausgefällt. Man erhält eine Ausbeute von 0,4 g (80 % d. Theorie). Umkristallisation aus 80%iger Essigsäure ergibt die reine Verbindung in großen, farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 98°.

3,462 mg Substanz, 0,362 cc N_2, 27°/721 mm

$C_{17}H_{18}N_2$ (250,35) Ber.: N: 11,19 %
Gef.: N: 11,28 %

Propargyl-cyanessigsäuremethylester (XXVII).

Ansatz: 20 g (0,87 Mol) Natrium
102 g (0,90 Mol) Cyanessigsäuremethylester
102 g (0,85 Mol) Propargylbromid
900 ml abs. Methanol

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden zu einer methanolischen Lösung von Cyanessigester (102 g Cyanessigsäuremethylester in 400 ml abs. Methanol) 500 ml Na-methylatlösung aus 20 g Natrium gegeben. Zu der erhaltenen dicken, weißen Suspension läßt man innerhalb von 1 1/2 Stunden 100 g Propargylbromid unter schnellem Rühren und Außenkühlung mit Wasser eintropfen. Nach dem Eintropfen wird noch eine Stunde gerührt. Die vordem farblose Lösung färbt sich dabei gelb, der weiße Niederschlag nimmt nicht merklich ab. Anschließend wurde auf dem Wasserbad 12 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wobei der Nieder-

schlag bis auf paar feste Brocken von Na-bromid in Lösung geht und die Flüssigkeit eine braune Farbe annimmt. Das Methanol wird auf dem Wasserbad bei Normaldruck entfernt. Gegen Ende der Destillation steigt die Siedetemperatur und ein starker Geruch nach Propargylbromid tritt auf. Zu dem Rückstand wird soviel Wasser zugegeben (etwa 150 ml), daß sich das ausgefallene Na-bromid wieder auflöst. Die auf dem Wasser schwimmende braune, ölige Schicht trennt man ab und die wässrige Phase wird dreimal mit Äther ausgezogen. Die Ätherauszüge werden mit dem Öl vereint und mit Na-sulfat getrocknet. Bei der Destillation an der Wasserstrahlpumpe gehen zuerst 23 ml nichtumgesetzter Cyanessigsäuremethylester und bei 121-2°/12 mm 48 g Propargylcyanessigester als farblose Flüssigkeit (39 % d. theor. Ausbeute)

4,525 mg Substanz, 10,185 mg CO_2, 1,980 mg H_2O

$C_7H_7NO_2$ (137,14) Ber.: C: 61,31 %, H: 5,15 %
Gef.: C: 61,43 %, H: 4,89 %

α-Carbomethoxymethylmercapto-cyclohexanon (XXVIII).

Zu 26,4 g (0,2 Mol) α-Chlorcyclohexanon und 21,2 g Thioglycolsäuremethylester wurden bei Raumtemperatur langsam 18 g Pyridin eingetropft. Die Thioäthersynthese setzt unter schwacher Erwärmung und Abscheidung von Pyridinhydrochlorid ein. Zur Beendigung der Reaktion wird noch eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, um das Hydrochlorid aufzulösen, und mit Methylenchlorid aufgenommen, über N-sulfat getrocknet und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels an der Ölpumpe destilliert. Zwischen 125-30°/0,4 mm gingen 30 g einer farblosen Flüssigkeit über, das entspricht einer Ausbeute von 72%. Nochmalige Rektifikation ergibt die reine Verbindung vom Kp. 128°/0,4 mm.

4,345 mg Substanz, 8,613 mg CO_2, 2,629 mg H_2O

$C_9H_{14}O_3S$ (202,28) Ber.: C: 53,88 %, H: 6,97 %
Gef.: C: 54,08 %, H: 6,73 %

1,2-Di-carbomethoxymethylmercapto-1,2-dicyanäthen (XXIX).

4,4 g (0,025 Mol) Dinatriumsalz des 1,2-Di-mercapto-1,2-dicyanäthens werden in 50 ml Methanol gelöst und die orangefarbene, trübe Lösung wird filtriert. Dazu gießt man 5,4 g (0,05 Mol) Chloressigsäuremethylester, gelöst in 10 ml Methanol. Die Thioäthersynthese verläuft mit schwacher Erwärmung und Kochsalzabscheidung. Zur Beendigung der Reaktion wird eine halbe Stunde am Rückflußkühler erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Die rote Lösung filtriert man vom Kochsalz ab und wäscht mit 10 ml Methanol nach. Das Methanol wird auf dem Wasserbad entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Na-sulfat entfernt man die leichter flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum auf dem siedenden Wasserbad. Als Rückstand bleibt eine braune, viskose Masse, die bei längerem Stehen kristallin wird. Man erhält 11,5 g Rohprodukt (62% d. Theorie). Die reine Verbindung gewinnt man durch mehrmaliges Umkristallisieren aus wässrigem Methanol in zentimeterlangen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 54°.

4,210 mg Substanz, 6,522 mg CO_2, 1,377 mg H_2O

$C_{10}H_{10}O_4N_2S_2$ (186,34) Ber.: C: 42,24 %, H: 3,54 %
Gef.: C: 42,08 %, H: 3,66 %

Diazotierung von 4,4'-Diamino-5,5'-dicarbomethoxy-(thiopheno 2',3' : 3,2-thiophen) und Kupplung mit β-Naphthol (XXX).

3 g (0,01 Mol) des Diaminothiophthens werden in der Kälte in 60 ml konz. Schwefelsäure gelöst. In die bräunliche Lösung tropft man langsam bei Raumtemperatur 1,55 (0,022 Mol) Nanitrit in 20 ml konz. H_2SO_4 ein, wobei sich die Lösung etwas aufhellt. Anschließend wird der Kolbeninhalt auf 0° abgekühlt und tropfenweise 20 ml 88%ige Phosphorsäure zugegeben. Bei dieser Temperatur wird weiter gerührt, bis ein Tropfen des Reaktionsgemisches mit Eiswasser eine klare, gelbe Lösung ergibt.

Zum Kuppeln läßt man die schwefelsaure Diazoniumsalzlösung sehr langsam und unter kräftigem Rühren in eine eiskalte Suspension von 280 g wasserfreier Soda, 4,5 g β-Naphthol und 5 g Ätznatron eintropfen. Die Reaktionstemperatur darf dabei nicht über 5° steigen. Aus der violetten Lösung setzt sich viel Niederschlag ab, vorwiegend Natriumsulfat, der abgesaugt wird und sooft mit kochendem Wasser gewaschen wird, bis das Waschwasser farblos ist. Nach dem Trocknen bei 110° erhält man 5,8 g eines violetten Pulvers (77 % d. Theorie).

Zur Gewinnung der freien Hydroxyverbindung wird das Salz in warmer, konz. Schwefelsäure gelöst und die tiefblaue Lösung unter Rühren in Eiswasser eingetragen, dabei fallen dunkelrote Flocken aus, die abgesaugt und mehrere Male mit Methanol gewaschen werden. Umkristallisation aus Pyridin ergibt die reine Verbindung in Form eines dunkelroten Pulvers, das keinen Schmelzpunkt bis 330° hat.

3,163 mg Substanz, 0,270 cc N_2, 30°/ 721 mm

$C_{30}H_{20}O_6N_4S_2$ (596,64) Ber.: N: 9,38 %
Gef.: N: 9,21 %

4,4'-Diamino-5,5'-dicarboxy-(thiopheno-2',3' : 3,2-thiophen) (XXXI).

5o g des Diamino-dicarbonsäureester-thiophthens werden mit Natronlauge aus 6o g Ätznatron und 600 ml Wasser drei Stunden gerückflußt. Die trübe, bräunliche Lösung wird nach dem Abkühlen filtriert und bis zur sauren Reaktion mit konz. Salzsäure versetzt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wird mit Methanol gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt 46 g, das entspricht der theoretischen Ausbeute. Die Dicarbonsäure hält sich trocken aufbewahrt mehrere Monate, lediglich an der Oberfläche färbt sie sich grün. Die Substanz ist unlöslich in Dimethylformamid. Die reine Verbindung gewinnt man durch Umfällen aus DMF mit 5o%-igem Methanol als gelbes Kristallpulver, das sich ab 29o° dunkelbraun färbt und zersetzt.

4,670 mg Substanz, 6,365 mg CO_2, 1,012 mg H_2O

$C_8H_6N_2S_2O_4$ (258,28) Ber.: C: 37,21 %, H: 2,34 %
Gef.: C: 37,16 %, H: 2,48 %

Diazotierung von 4,4'-Diamino-5,5'-dicarboxy-(thiopheno-2', 3' : 3,2-thiophen) und Kupplung mit -Naphthol (XXXII).

Ansatz: 3 g (0,012 Mol) Diaminothiophthen
1,65g (0,024 Mol) Na-nitrit

Hier wurde analog wie beim Ester verfahren. Das erhaltene Farbsalz ist in heißem Wasser löslich, der Niederschlag kann deshalb nicht bis zur Farblosigkeit des Waschwassers gewaschen werden. Nach dem Trocknen ergibt sich eine Ausbeute von 3,5 g (53 % d. Theorie). Die reine Verbindung gewinnt man durch Umkristallisation aus Pyridin als dunkelrotes Pulver.

4,472 mg Substanz, 9,345 mg CO_2, 1,249 mg H_2O, 0,188 mg Rstd.
2,973 mg Substanz, 0,265 cc N_2, 26°/717 mm

$C_{28}H_{16}O_8N_4S_2$ (568,5) Ber.: C: 59,24 %, H: 2,90 %, N: 9,86 %
Gef.: C: 59,53 %, H: 3,26 %, N: 9,83 %

4,4'-Diamino-(thiopheno-2',3':3,2-thiophen) (XXXIII).

1 g der Diaminothiophthendicarbonsäure werden in 5 ml Pyridin suspendiert und auf dem Wasserbad erwärmt, dabei setzt sogleich CO_2-Entwicklung ein. Man erhält eine schwarzbraune Lösung und einen gleichfarbigen Niederschlag, der abgesaugt wird. Die Substanz ist unlöslich in allen Solventien, selbst in siedendem DMF, Pyridin oder Anilin, so daß sie nicht in reiner Form erhalten werden kann.

4,4'-Diacetamino-(thiopheno-2',3' : 3,2-thiophen) (XXXIV).

Zu dem in Pyridin suspendierten Diaminothiophthen (XXXIII) aus 1 g Diaminothiophthendicarbonsäure (XXXI) werden 3 ml Acetanhydrid zugesetzt und das Gemisch wird zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten erhält man einen bräunlichen Niederschlag, der abgesaugt und mehrere Male mit Methanol gewaschen wird. Umkristallisiert wird nach dem Klären mit Aktivkohle aus DMF-Eisessig. Man erhält kleine, farblose Kristalle, die keinen Schmelzpunkt bis 330° haben.

4,595 mg Substanz, 7,895 mg CO_2, 1,700 mg H_2O
2,899 mg Substanz, 0,289 cc N_2, 27°/721 mm

$C_{10}H_{10}O_2N_2S_2$ (254,34) Ber.: C: 47,22 %, H: 3,97 %, N: 11,01 %
Gef.: C: 46,90 %, H: 4,14 %, N: 10,75 %

Literaturverzeichnis.

1) A. Pinner: Die Imidoäther und ihre Derivate. Oppenheim, Berlin (1892)
2) R. Rodgers u. D.G. Neilson: The Chemistry of Imidates. Chem. Rev. 1960, 179
3) F.M. Hamer, R.J. Rathbone u. B.S. Winton, J. chem. Soc. (London) 1947, 959
4) Org. Synth. 35, 65
5) W. Borsche u. R. Manteuffel, Ann. 512, 109 (1934)
6) F.C. Uhle u. W.A. Jacobs, J. org. Chem. 10, 76-86 (1945)
7) L. Claisen, Ber. 20, 2192 (1887)
8) K. v. Auwers, Ber. 67, 644 (1934)
9) K. Bowden u. E.A.A. Brande, J. chem. Soc. (London) 1946, 45
10) Ichiro Hirao, J. chem. Soc. Japan 56, 968
11) L. Panizzi, Gazz. 77, 556 (1947)
12) R. Walther u. P.G. Schickler, J. pr. Chem. 55, 339 (1897)
13) W. Borsche, Ann. 377, 85 (1910)
14) K. v. Auwers, Ann. 435, 296 (1924)
15) B.K. Blount, W.H. Perkin u. S.G. Plant, J. chem. Soc. (London) 1929, 1986
16) E.B. Knott, J. chem. Soc. 1946, 120
17) E.B. Knott, J. chem. Soc. 1947, 879
18) F.M. Hamer, R.J. Rathbone u. B.S. Winton, J. chem. Soc. 1947, 1384
19) L. Claisen, Ber. 31, 1010 (1898)
20) F.B. Dains, J. Am. chem. Soc. 40, 568 (1918)
21) G. de Bollemont, Bl. 3, 25, 44 (1901)
22) F.B. Dains, Ber. 35, 2505 (1902)
23) L. Claisen, Ann. 297, 33 (1897)
24) G. Band, Ann. 285, 144 (1895)
25) S. Ruhemann u. R.S. Morell, Ber. 27, 2744 (1894)
26) M. Gutzeit, Ber. 30, 1758 (1897)
27) G.W. Tschelinzeff u. E.D. Ossetrowa, Ber. 69, 374 (1936)

28) I.L. Finar u. G.H. Lord, J. chem. Soc. London 1957, 3314
29) D.G. Donovan, A.P. Caroll u. J. Reilly, Nature 185, 46o (196o)
3o) B. Eistert, F. Arnemann u. F. Haupter, Ber. 88, 939 (1955)
31) N.N. Sveshnikov u. I.I. Levkoev, J. Gen. Chem. (UdSSR) 1o, 274-8, (194o) C.A. 194o, 7111
32) B. Graham, J. Am. Soc. 67, 1294 (1945)
33) F.B. Dains, J. Am. Soc. 4o, 568 (1918)
34) C.A. Rojahn u. K. Fahr, Ann. 434, 261 (1923)
35) W.J. Middleton, V.A. Engelhardt u. B.S. Fisher, J. Am. Soc. 8o, 2825 (1958)
36) G. Bähr u. G. Schleitzer, Ber. 9o, 438 (1957)
37) H. Pfeiffer, Dissertation Erlangen 1961
38) C.M. Schoutissen, J. Am. Soc. 55, 4531 (1933)

L e b e n s l a u f

Am 19. Juni 1936 wurde ich in Teplitz-Schönau (Böhmen) als Sohn des Kaufmanns Leopold Stolpa und seiner Ehefrau Berta, geb. Dauscha, geboren. Von 1942 bis zur Ausweisung im Jahre 1945 ging ich in die Volksschule in Teplitz und danach von Januar bis Juli 1946 in die Volksschule in Zirndorf.

Von September 1946 bis Juli 1953 besuchte ich die Oberrealschule in Fürth (Bayern) und von 1953 bis 1954 die Oberrealschule an der Löbleinstraße in Nürnberg, die ich mit dem Abitur abschloß.

Im Wintersemester 1954 begann ich mit dem Studium der Geologie an der Universität in Erlangen. Ich wechselte das Studienfach im Wintersemester 1955 und studiere seitdem Chemie an der gleichen Universität. Im fünften Fachsemester bestand ich am 15. 1. 1958 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im neunten Fachsemester am 19. 1. 1960 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung.

Nach einer Diplom-Arbeit bei Priv.-Doz. Dr. H. Schildknecht begann ich am 24. 4. 1961 mit der Doktorarbeit bei Prof. Dr. H. Fießelmann.

Fotodruck

— Wiltrud Hogl, Erlangen Brüxer Straße 9, Telefon 1636 —